Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006410

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-106664

Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JP2004-106664

出願年月日

Date of Application: 2004年 3月31日

出 願 番 号

Application Number: 特願2004—106664

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application,

to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

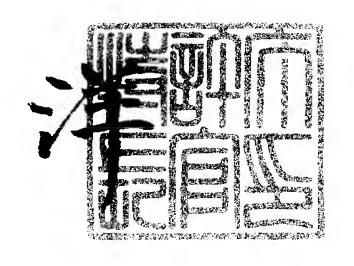
出 願 人 新日本石油株式会社

Applicant(s):

2005年 5月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願 【整理番号】 103 - 041【提出日】 平成16年 3月31日 【あて先】 特許庁長官 殿 【国際特許分類】 C10M129/26 C10M135/00 C 1 0 M 1 3 7 / 0 0 C10N 40:04 【発明者】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 【住所又は居所】 【氏名】 瀧川 克也 【発明者】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 【住所又は居所】 【氏名】 別府 幸治 【発明者】 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 【氏名】 三本 信一 【特許出願人】 【識別番号】 0 0 0 0 0 4 4 4 4 【氏名又は名称】 新日本石油株式会社 【代理人】 【識別番号】 100062225 【弁理士】 【氏名又は名称】 秋元 輝雄 【電話番号】 0 3 - 3 4 7 5 - 1 5 0 1 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 0 0 1 5 8 0 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 【物件名】 明細書

【物件名】 要約書 【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

鉱油、油脂および合成油の中から選ばれる少なくとも1種を基油とし、(A)リン含有カルボン酸化合物および/または(B)フォスフォロチオネート、を含有するギヤ油組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ギヤ油組成物

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1\]$

本発明はギヤ油に関し、更に詳しくは耐スラッジ性能及び極圧性が優れたギヤ油に関する。

【背景技術】

 $[0\ 0\ 0\ 2]$

産業の発展に伴い、高効率化、省エネルギー化は目覚ましく改善されているものの、これらに対する要望は永遠の課題として依然強いものがある。各種産業機械に用いられているギヤについても、高効率、低コストが求められている。これに伴い、ギヤ油としては、高速、高出力化傾向とも相俟って、より高温に耐え、かつより高負荷での運転に耐えられるものが熱望されてきている。

[0003]

たとえば、ギヤ油に関する特許文献 1、2ではギヤ油への硫黄系極圧添加剤やリン系極 圧添加剤の配合を開示する。

しかし、従来のギヤ油は、最近の産業機械等のギヤに使用した場合の耐スラッジ性能及び極圧性が必ずしも十分とは言えない。すなわち、高い極圧性、耐摩耗性が要求される用途には、ジアルキルジチオリン酸亜鉛などの極圧剤を添加した潤滑油が広く使用されているが、従来のこれらの極圧剤はその添加量が微量であっても熱負荷が加わるとスラッジを多量に生成し、また熱・酸化安定性を低下させる傾向がある。そのため、硫黄系極圧剤を添加した潤滑油では、最近の産業機械等のギヤにおいて十分な熱・酸化安定性を達成することが困難である。一方、リン系極圧剤は硫黄系極圧剤に比べてスラッジを生成しにくい傾向にあるが、リン系極圧剤を単独で使用した場合にはギヤ油レベルでの高い極圧性を得ることが困難である。

【特許文献1】特開平10-259394号公報

【特許文献2】特開平9-208976号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

 $[0\ 0\ 0\ 4\]$

本発明は、近年の産業機械等のギヤに使用されるギヤ油に不足する耐スラッジ性能及び 極圧性を改良せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

 $[0\ 0\ 0\ 5]$

本発明者らは、上記目的を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、所定基油にリン含有カルボン酸化合物および/またはフォスフォロチオネートを含有せしめることで上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、鉱油、油脂および合成油の中から選ばれる少なくとも1種を基油とし、(A)リン含有カルボン酸化合物および/または(B)フォスフォロチオネートを含有するギヤ油組成物に関する。

【発明の効果】

 $[0\ 0\ 0\ 6\]$

本発明のギヤ油は耐スラッジ性能及び極圧性が優れる。そのため、高効率、低コストの各種産業機械に用いられているギヤに対応して、ギヤ油として高速、高出力化傾向とも相俟って、より高温に耐え、かつより高負荷での運転に耐えることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

 $[0\ 0\ 0\ 7]$

本発明のギヤ油組成物においては、鉱油、油脂および合成油の中から選ばれる少なくとも1種を基油として用いる。

ここで、鉱油としては、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対し

て、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理などの1種もしくは2種以上の精製手段を適宜組み合わせて適用して得られるパラフィン系またはナフテン系などの鉱油を挙げることができる。また、ワックス異性化基油、GTL WAX(ガストゥリキッド ワックス)を異性化する手法で製造される基油等も使用可能である。

また、油脂としては、例えば、牛脂、豚脂、ひまわり油、大豆油、菜種油、米ぬか油、ヤシ油、バーム油、バーム核油、あるいはこれらの水素添加物等が挙げられる。

[0008]

また、合成油としては、例えば、ポリ α -オレフィン(エチレンープロピレン共重合体、ポリブテン、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、およびこれらの水素化物等)、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、モノエステル(ブチルステアレート、オクチルラウレート)、ジエステル(ジトリデシルグルタレート、ジー2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジー2-エチルヘキシルセバケート等)、ポリエステル(トリメリット酸エステル等)、ポリオールエステル(トリメチロールブロバンカプリレート、トリメチロールプロバンベラルゴネート、タエリスリトールー2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等)、ポリオキシアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、ジアルキルジフェニルエーテル、リン酸エステル(トリクレジルフォスフェート等)、含フッ素化合物(バーフルオロポリエーテル、フッ素化ポリオレフィン等)、シリコーン油等が例示できる。

これらの基油のうち、好ましいものは、鉱油、ポリαーオレフィン、ポリオールエステル、ポリオキシアルキレングリコールである。

本発明のギヤ油組成物の基油としては、上記した基油を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせてもよい。

[0009]

なお、これら基油の動粘度は、特に限定されず任意であるが、40 $\mathbb C$ 動粘度の下限値は、耐ピッチング性の面から $10\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$ 以上、好ましくは $20\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$ 以上、更に好ましくは $40\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$ 以上、もっとも好ましくは $60\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$ 以上であり、その上限値は、攪拌抵抗による摩擦ロスが少ない点から $1000\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$ 以下、好ましくは $500\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$ 以下、更に好ましくは $1000\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$ 以下である。またその粘度指数も任意であるが、その下限値は高温における油膜低下の抑制の点から $80\,\mathrm{U}$ 上、好ましくは $90\,\mathrm{U}$ 上である。そして一般的には $500\,\mathrm{U}$ 下の値である。さらにその流動点も任意であるが、低温特性の点から、通常、その流動点は、好ましくは $-5\,\mathrm{C}$ 以下、より好ましくは $-15\,\mathrm{C}$ 以下である。

[0010]

本発明のギヤ油には、上記の基油に、(A)リン含有カルボン酸化合物、(B)フォスフォロチオネートまたはこれらの両方を配合する。

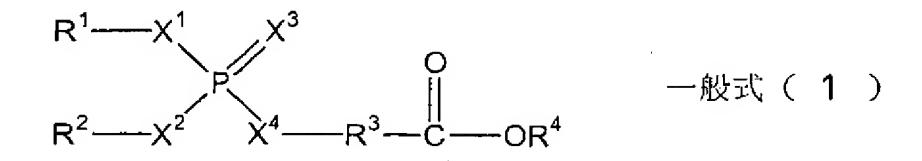
(A)成分:

次には(A)リン含有カルボン酸化合物について説明する。

(A)リン含有カルボン酸化合物としては、同一分子中にカルボキシル基とリン原子の双方を含んでいればよく、その構造は特に制限されない。しかしながら極圧性及び熱・酸化安定性の点から、ホスホリル化カルボン酸が好ましい。

ホスホリル化カルボン酸としては、例えば下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

$[0\ 0\ 1\ 2]$



[式(1)中、 R^1 及び R^2 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 $1\sim30$ の炭化水素基を示し、 R^3 は炭素数 $1\sim20$ のアルキレン基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数 $1\sim30$ の炭化水素基を示し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を示す。]

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子又は炭素数 $1\sim 30$ の炭化水素基を表す。炭素数 $1\sim 30$ の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、ドリシクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アルキルビシクロアルキル基、アルキルトリシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、ビシクロアルキルアルキル基、トリシクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。また、 R^1 と R^2 が結合して下記一般式(2)で表される 2 価の基を形成してもよい。なお、当該 2 価の基の 2 個の結合手はそれぞれ X^1 、 X^2 と結合するものである。

【0013】

[式(2)中、 R^5 及び R^6 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を示し、 R^5 及び R^6 の双方がメチル基であることが好ましい。] R^1 及び R^2 としては、これらの中でもアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、トリシクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、 R^1 と R^2 とが結合した上記一般式(2)で表されるような 2 価の基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 4\]$

$[0\ 0\ 1\ 5]$

R¹、R²としてのシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基又はシクロドデシル基などが挙げられる

。これらの中でも、炭素数5又は6のシクロアルキル基(シクロペンチル基及びシクロヘキシル基)が好ましく、とりわけシクロヘキシル基が好ましい。

 $[0\ 0\ 1\ 6\]$

R¹、R²としてのシクロアルキルアルキル基としては、シクロアルキルメチル基が好ましく、炭素数6又は7のシクロアルキルメチル基がより好ましく、シクロペンチルメチル基及びシクロヘキシルメチル基が特に好ましい。

 $[0\ 0\ 1\ 7\]$

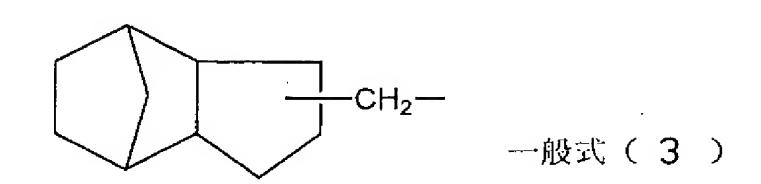
 R^1 、 R^2 としてのビシクロアルキルアルキル基としては、ビシクロアルキルメチル基が好ましく、炭素原子数 $9\sim 1$ 1 のビシクロアルキルメチル基がより好ましく、デカリニルメチル基が特に好ましい。

[0018]

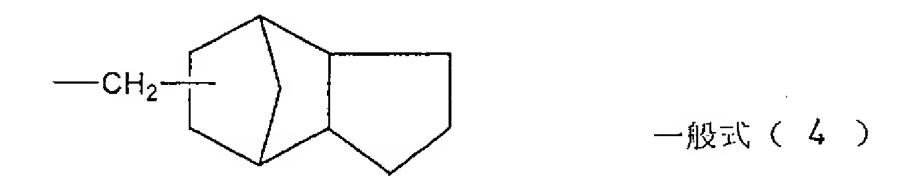
 R^{-1} 、 R^{-2} としてのトリシクロアルキルアルキル基としては、トリシクロアルキルメチル基が好ましく、炭素原子数 $9\sim1$ 5 のトリシクロアルキルメチル基がより好ましく、下記式(3)又は(4)で表される基が特に好ましい。

[0019]

【化3】



【0020】 【化4】



 R^1 、 R^2 としてのアリール基及びアルキルアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、ビニルフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、第三ブチルフェニル基、ジー第三ブチルフェニル基、2,6ージーtertーブチルー4ーメチルフェニル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数6~15のアリール基及びアルキルアリール基が好ましい。

 $[0 \ 0 \ 2 \ 1]$

R³は炭素数1~20のアルキレン基を示す。かかるアルキレン基の炭素数は、好ましくは1~10、より好ましくは2~6、さらに好ましくは3~4である。また、このようなアルキレン基としては、下記一般式(5)で表されるものが好ましい。

[0022]

一般式(5)中、R 7 、R 8 、R 9 及びR 10 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、R 7 、R 8 、R 9 及びR 10 の炭素数の合計は 6 以下である。また、好ましくは、R 7 、R 8 、R 9 及びR 10 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基を示し、R 7 、R 8 、R 9 及びR 10 の炭素数の合計は 5 以下である。さらに好ましくは、R 7 、R 8 、R 9 及びR 10 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 又は 2 の炭素数の合計は 4 以下である。特に好ましくは、R 7 、R 8 、R 9 及びR 10 の炭素数の合計は 3 以下である。最も好ましくは、R 7 、R 8 、R 9 及びR 10 のいずれかがメチル基であり残りの 3 基が水素原子である。最も好ましくは、R 9 又はR 10 のいずれかがメチル基であり残りの 3 基が水素原子である。

[0023]

また、一般式(1)中の R^4 は、水素原子又は炭素数 $1\sim30$ の炭化水素基を示す。かかる炭化水素基としては、 R^1 及び R^2 の説明において例示された炭化水素基が挙げられる。

$[0 \ 0 \ 2 \ 4]$

また、一般式(1)中の X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ酸素原子又は硫黄原子を示す。極圧性の点からは、 X^1 、 X^2 、 X^3 又は X^4 のうち1つ以上が硫黄原子であることが好ましく、2つ以上が硫黄原子であることがより好ましく、2つが硫黄原子であり且つ残りの2つが酸素原子であることがさらに好ましい。この場合、 X^1 、 X^2 、 X^3 又は X^4 のうちいずれが硫黄原子であるかは任意であるが、 X^1 及び X^2 が酸素原子であり且つ X^3 及び X^4 が硫黄原子であることが好ましい。

$[0\ 0\ 2\ 5]$

以上、一般式(1)中の各基について説明したが、より極圧性に優れることから、下記一般式(6)で表されるβージチオホスホリル化プロピオン酸が好ましく使用される。

[0026]

【化6】

一般式(6)

[式(6)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ式(1)中の R^1 、 R^2 と同一の定義内容を示し、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ(5)中の R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} と同一の定義内容を示す。]

本発明のギヤ油組成物におけるリン含有カルボン酸化合物の含有量は特に制限されない

が、組成物全量基準で、好ましくは $0.001\sim5$ 質量%、より好ましくは $0.002\sim3$ 質量%、さらに好ましくは $0.003\sim1$ 質量%である。リン含有カルボン酸化合物の含有量が前記下限値未満では十分な潤滑性が得られない傾向にある。一方、前記上限値を超之ても含有量に見合う潤滑性向上効果が得られない傾向にあり、更には熱・酸化安定性や加水分解安定性が低下するおそれがあるので好ましくない。なお、一般式(1)で表されるホスホリル化カルボン酸のうち、R 4 が水素原子である化合物(一般式(6)で表される β — ジチオホスホリル化プロピオン酸を含む)の含有量については、好ましくは $0.001\sim0.1$ 質量%、より好ましくは $0.002\sim0.08$ 質量%、特に好ましくは $0.003\sim0.07$ 質量%、一層好ましくは $0.004\sim0.06$ 質量%、特に好ましくは $0.003\sim0.07$ 質量%、一層好ましくは $0.004\sim0.06$ 質量%、特に好ましくは $0.005\sim0.05$ 質量%である。当該含有量が0.001未満の場合は極圧性向上効果が不十分となるおそれがあり、一方、0.1質量%を超えると熱・酸化安定性が低下するおそれがある。

$[0\ 0\ 2\ 7\]$

先に説明したように、本発明のギヤ油には上記の基油に(A)リン含有カルボン酸化合物、(B)フォスフォロチオネートまたはこれらの両方を配合する。

次には(B) フォスフォロチオネートについて説明する。

[0028]

(B) 成分:フォスフォロチオネート

本発明にかかる(B)フォスフォロチオネートは、下記一般式(7):

【化7】



[式中、 $R^{11}\sim R^{13}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数 $1\sim 2$ 4 の炭化水素基を示す]

で表される化合物である。

[0029]

R¹¹~R¹³で示される炭素数1~24の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールをルま等が挙げられる。

[0030]

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)が挙げられる。

$[0\ 0\ 3\ 1]$

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数 5 ~ 7 のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジェチルシクロヘキシル基、ジェチルシクロヘキシル基、ジェチルシクロヘプチル基、ジェチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジェチルシクロヘプチル基(アルルシクロヘプチルを)のアルキルシクロアルキル基(アル

キル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である)が挙げられる。

[0032]

アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である)が挙げられる。

[0033]

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の農素数7~18のアルキルアリール基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である)が挙げられる。

$[0\ 0\ 3\ 4]$

アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルへキシル基等の炭素数7~12のアリールアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)が挙げられる。

[0035]

上記R¹¹~R¹³で示される炭素数1~24の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基であることが好ましく、炭素数4~18のアルキル基、炭素数7~24のアルキルアリール基、フェニル基がより好ましい。

$[0\ 0\ 3\ 6\]$

一般式(7)で表されるフォスフォロチオネートとしては、具体的には、トリブチルフ ォスフォロチオネート、トリペンチルフォスフォロチオネート、トリヘキシルフォスフォ ロチオネート、トリヘプチルフォスフォロチオネート、トリオクチルフォスフォロチオネ ート、トリノニルフォスフォロチオネート、トリデシルフォスフォロチオネート、トリウ ンデシルフォスフォロチオネート、トリドデシルフォスフォロチオネート、トリトリデシ ルフォスフォロチオネート、トリテトラデシルフォスフォロチオネート、トリペンタデシ ルフォスフォロチオネート、トリヘキサデシルフォスフォロチオネート、トリヘプタデシ ルフォスフォロチオネート、トリオクタデシルフォスフォロチオネート、トリオレイルフ オスフォロチオネート、トリフェニルフォスフォロチオネート、トリクレジルフォスフォ ロチオネート、トリキシレニルフォスフォロチオネート、クレジルジフェニルフォスフォ ロチオネート、キシレニルジフェニルフォスフォロチオネート、トリス(nープロピルフ エニル)フォスフォロチオネート、トリス(イソプロピルフェニル)フォスフォロチオネ ート、トリス(n — ブチルフェニル)フォスフォロチオネート、トリス(イソブチルフェ ニル) フォスフォロチオネート、トリス(s ーブチルフェニル) フォスフォロチオネート 、トリス(t-ブチルフェニル)フォスフォロチオネート等、が挙げられる。また、これ らの混合物も使用できる。

$[0\ 0\ 3\ 7]$

フォスフォロチオネートの含有量は特に制限されないが、通常、ギヤ油組成物全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)でその含有量が0.001~10質量%、好ましくは0.005~5質量%、より好ましくは0.01~3質量%である。

[0038]

本発明のギヤ油には、上記の(A)リン含有カルボン酸化合物もしくは(B)フォスフォロチオネートを単独で、またはその両方を配合することができる。

[0039]

次に上記必須成分以外の任意成分について以下に説明する。

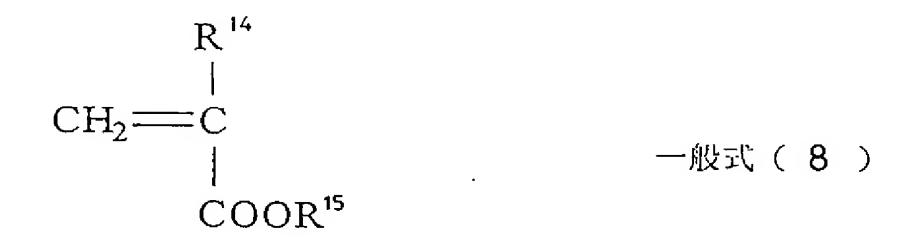
(C)成分:

任意成分であるがスラッジ抑制性の点から、本発明のギヤ油組成物には、(C)成分として分散型粘度指数向上剤を添加することが好ましい。

ここでいう分散型粘度指数向上剤としては、潤滑油の分散型粘度指数向上剤として用いられる任意の化合物が使用可能であるが、具体的には例えば、下記の一般式(8)、(9)または(10)で表される化合物の中から選ばれる1種または2種以上のモノマー(C-1)と、

下記の一般式(11)または(12)で表される化合物の中から選ばれる1種または2種以上の含窒素モノマー(C-2)を共重合して得られる共重合体またはその水素化物などが挙げられる。

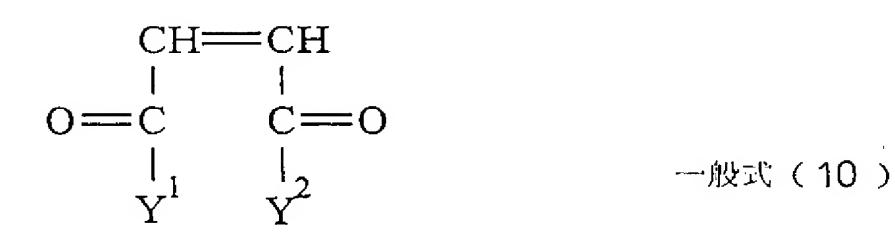
【0040】 (C-1)成分 【化8】



【0041】



【0042】



【0043】 (C-2)成分 【化11】

【また Y^3 としては、それぞれ個別に、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基(ONH-)、キシリジノ基(ONH-)、キシリジノ基(ONH-)、アセチルアミノ基(ONH-)、ベンゾイルアミノ基(ONH-)、ピロリル基(ONH-)、ピロリン基(ONH-)、ピロリンル基(ONH-)、ピロリジール基(ONH-)、ピロリジール基(ONH-)、ピロリジール基(ONH-)、ピロリジール基(ONH-)、ピロリジール基(ONH-)、ピロリジール基(ONH-)、ピロリジール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリドノ基(ONH-)、ピロリドール基(ONH-)、ピロリジール国(ONH-)、ピロリジール国(ONH-)、ビロリジール国(ONH-)、ビロリジール国(ONH-)、ビロリジー(ONH-)、ビロリジール国(ONH-)、ビロリジール国(ONH-)、ビロ

【またY+としては、それぞれ個別に、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基(ONH-)、キシリジノ基(ONH-)、キシリジノ基(ONH-)、アセチルアミノ基(ONH-)、ベンゾイルアミノ基(ONH-)、ピロリル基(ONH-)、ピロリル基(ONH-)、ピロリル基(ONH-)、ピロリル基(ONH-)、ピロリル基(ONH-)、ピロリンエル基(ONH-)、ピロリジニル基(ONH-)、ピロリジニル基(ONH-)、ピロリジニル基(ONH-)、ピロリジニル基(ONH-)、ピロリドニル基(ONH-)、ピロリドノ基(ONH-)、

[0045]

一般式(8)、(9)及び(10)中、R¹⁴及びR¹⁶は、それぞれ個別に、水素原子またはメチル基を示し、R¹⁵は農素数 $1\sim 1$ 8のアルキル基を示し、R¹⁷は農素数 $1\sim 1$ 2の農化水素基を示し、Y¹およびY²は、別個に、水素原子、農素数 $1\sim 1$ 8のアルキルアルコールの残基(-0 R²¹:R²¹は農素数 $1\sim 1$ 8のアルキル基を示す)または農素数 $1\sim 1$ 8のモノアルキルアミンの残基(-NHR²²:R²²は農素数 $1\sim 1$ 8のアルキル基を示す)をそれぞれ示している。

[0046]

R¹⁵、R²¹およびR²²の炭素数1~18のアルキル基としては、具体的には、それぞれ個別に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が例示できる。

$[0 \ 0 \ 4 \ 7]$

またR¹⁷としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ブテニル基、

ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、 ウンデセニル基、ドデセニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝 状でも良い);シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5~ 7のシクロアルキル基;メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエ チルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチル シクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチル シクロへプチル基、ジメチルシクロへプチル基、メチルエチルシクロへプチル基、ジエチ ルシクロヘプチル基等の農素数6~11のアルキルシクロアルキル基(アルキル基は直鎖 状でも分枝状でも良く、またそのシクロアルキル基への結合位置も任意である);フェニ ル基、ナフチル基等のアリール基:トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピル フェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基等の炭素数7 ~ 1 2 の各アルキルアリール基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、またそのアリ ール基への結合位置も任意である);ベンシル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル 基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7~12の アリールアルキル基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、またアリール基のアルキ ル基への結合位置も任意である);等が挙げられる。

[0048]

(C-1) 成分のモノマーとして好ましいものとしては、具体的には、農素数 $1\sim18$ アルキルアクリレート、農素数 $1\sim18$ アルキルアクリレート、農素数 $1\sim18$ アルキルメタクリレート、農素数 $2\sim20$ のオレフィン、スチレン、メチルスチレン、無水マレイン酸エステル、無水マレイン酸アミド及びこれらの混合物等が例示できる。なかでも(C-1)成分のモノマーとしては一般式(8)であらわされるモノマー、たとえば、アルキル基の農素数が $1\sim18$ のアルキル(メタ)アクリレートである。

一方、(C-2)成分としての一般式(11)および一般式(12)中、 R^{18} および R^{20} は、それぞれ個別に、水素原子またはメチル基を示し、 R^{19} は炭素数 $2\sim 18$ のアルキレン基を示し、aは 0 または 1 の整数を示す。

 Y^3 および Y^4 は、それぞれ個別に、炭素数 $1 \sim 30$ の窒素原子を含有する有機基をそれぞれ示している。

Y³及びY⁴としては、環を有する基であることが好ましく、かかる環は芳香族環よりも脂肪族環を有する基であることがより好ましい。

Y³及びY⁴としては、スラッジ抑制性の点から6員環を有する基であることが好ましい。

Y³及びY⁴としては、スラッジ抑制性の点から含酸素原子環を有する基であることがより好ましい。

Y³及びY⁴としては、窒素原子を1個有する基であることが好ましい。

Y³及びY⁴としては、スラッジ抑制性の点から最も好ましいのはモルホリノ基である

[0049]

R¹⁹としては具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基等のアルキレン基(これらアルキレン基は直鎖状でも分枝状でも良い)等が例示できる。

$[0\ 0\ 5\ 0\]$

成分(C-2)モノマーとしての一般式(11)と一般式(12)の中では、スラッジ抑制性の点から一般式(11)で表されるモノマーが好ましい。具体的には、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2ーメチルー5ービニルピリジン、モルホリノメチルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート及びこれらの混合物等が例示できる。

[0051]

以上から、任意成分としての(C)分散型粘度指数向上剤とは、上記の(C-2)成分のような含窒素モノマーをコモノマーとする共重合体を意味している。任意成分の(C)成分である分散型粘度指数向上剤は、前記(C-1)成分の中から選ばれる1種または2種以上の含窒素モノマーと、(C-2)成分の中から選ばれる1種または2種以上の含窒素モノマーとを共重合することにより得ることができる。共重合の際の(C-1)成分と(C-2)成分のモル比は任意であるが、一般に、80:20~95:5程度である。また共重合の反応方法も任意であるが、通常、ベンゾイルバーオキシドなどの重合開始剤の存在下で(C-1)成分と(C-2)成分をラジカル溶液重合させることにより容易に共重合体が得られる。また(C)成分の分散型粘度指数向上剤の数平均分子量も任意であるが、通常、数平均分子量が、1、000~1、500、000、好ましくは10、000~200、000のものを用いるのが望ましい。

[0052]

本発明のギヤ油組成物における任意成分としての(C)成分の含有量の上限値は、組成物全量基準で、10質量%、好ましくは5質量%、より好ましくは2質量%である。含有量が10質量%を越えても、含有量に見合うだけのスラッジ生成抑制効果のさらなる向上は見られず、またせん断による粘度低下を引き起こすため、好ましくない。一方、(C)成分の含有量の下限値は、組成物全量基準で、0.01質量%、好ましくは0.05質量%、さらに好ましくは0.1質量%である。(C)成分の含有量が0.01質量%に満たない場合は、その添加効果が見られず、ギヤ油組成物のスラッジ生成抑制効果が悪化する恐れがあるため、好ましくない。

$[0\ 0\ 5\ 3]$

(D)成分:

任意成分であるが、摩擦特性向上のために、本発明のギヤ油組成物は(D)成分として、下記一般式(13)~(15)で表される化合物の少なくとも一種を含むことが好ましい。

 $R^{23}-CO-NR^{24}-(CH_2)_n-COOX^5$ (13)

(式中、 R^{23} は炭素数 $6 \sim 30$ のアルキル基又は炭素数 $6 \sim 30$ のアルケニル基、 R^{24} は炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基、 X^5 は水素、炭素数 $1 \sim 30$ のアルチル基又は炭素数 $1 \sim 30$ のアルケニル基、nは $1 \sim 4$ の整数を示す。)

 $[R^{23}-CO-NR^{24}-(CH_2)_n-COO]_mY^5$ (14)

(式中、 R^{23} は炭素数 $6\sim30$ のアルキル基又は炭素数 $6\sim30$ のアルケニル基、 R^{24} は炭素数 $1\sim4$ のアルキル基、 Y^5 はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、nは $1\sim4$ の整数、mは Y がアルカリ金属の場合は 1、アルカリ土類金属の場合は 2 を示す。)

 $[R^{23}-CO-NR^{24}-(CH_2)_n-COO]_m-Z-(OH)_m$, (15)

(式中、 R^{23} は炭素数 $6 \sim 30$ のアルキル基又は炭素数 $6 \sim 30$ のアルケニル基、 R^{24} は炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基、Zは 2 価以上の多価アルコールの水酸基を除いた残基、mは 1 以上の整数、m'は 0 以上の整数、m+m'は Zの価数、nは $1 \sim 4$ の整数を示す。)

$[0\ 0\ 5\ 4]$

一般式(13)~(15)中、R²³は農素数6~30のアルキル基又は農素数6~30のアルケニル基を表す。基油への溶解性などの点から、農素数6以上のアルキル基又はアルケニル基であることが必要であり、農素数7以上であることが好ましく、農素数8以上であることがより好ましい。また、貯蔵安定性などの点から、農素数30以下のアルキル基又はアルケニル基であることが必要であり、農素数24以下であることが好ましく、農素数20以下であることがより好ましい。このようなアルキル基及びアルケニル基としては、具体的には例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘブタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ヘキセニル基、ヘブテニル基、オクテニ

ル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結合の位置も任意である)等が挙げられる。

$[0\ 0\ 5\ 5]$

一般式(13)~(15)中、 R^{24} は炭素数 1~4のアルキル基を表す。貯蔵安定性などの点から、炭素数 4 以下のアルキル基であることが必要であり、炭素数 3 以下であることが好ましく、炭素数 2 以下であることがより好ましい。一般式(13)~(15)中、120 内は 120 个の整数を表す。貯蔵安定性などの点から、120 以下の整数であることが必要であり、120 以下であることが好ましく、120 以下であることがより好ましい。

[0056]

一般式(13)中、 X^5 は水素、農素数 $1\sim30$ のアルキル基又は農素数 $1\sim30$ のアルケニル基を表す。 X^5 が表すアルキル基又はアルケニル基としては、貯蔵安定性などの点から農素数30以下であることが必要であり、農素数20以下であることが好ましい。このようなアルキル基又はアルケニル基としては、異体的には例えば、メチル基、エチル基、プロビル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、カール基、デシル基等のアルキル基(これらアルキル基、カーカール基、ブロベニル基、ブラニル基、ベンチル基、ルキル基、ベキーニル基、ベブテニル基、オクテニル基、ブロベニル基、デセニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結合の位置も任意である)等が挙げられる。また、耐スラッジ性に優れるなどの点から、アルキル基であることが好ましい。 X^5 としては、摩擦特性が向上する、摩擦特性効果の持続性が向上するなどの点から、水素、農素数 $1\sim20$ のアルキル基又は農素数 $1\sim20$ のアルキル基であることがより好ましい。水素または農素数 $1\sim20$ のアルキル基であることがより好ましい。水素または農素数 $1\sim20$ のアルキル基であることがより好ましい。

$[0\ 0\ 5\ 7]$

一般式(14)中、 Y^5 はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表し、具体的には例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、摩擦特性効果の持続性の向上の点から、アルカリ土類金属が好ましい。一般式(14)中、mは Y^5 がアルカリ金属の場合は1を示し、Yがアルカリ土類金属の場合は2を示す。

$[0\ 0\ 5\ 8]$

一般式(15)中、乙は2価以上の多価アルコールの水酸基を除いた残基を表す。この ような多価アルコールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、プロピレング リコール、1,4一ブタンジオール、1,2一ブタンジオール、ネオペンチルグリコール 、 1 , 6 - ヘキサンジオール、 1 , 2 - オクタンジオール、 1 , 8 - オクタンジオール、 イソプレングリコール、3ーメチルー1,5ーペンタンジオール、ソルバイト、カテコー ル、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノ ールA、水添ビスフェノールF、ダイマージオール等の2価のアルコール;グリセリン、 2 - (ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオール、1, 2, 3 - ブタントリオール 、1,2,3-ペンタントリオール、2-メチル-1,2,3-プロパントリオール、2 ーメチルー2,3,4ーブタントリオール、2ーエチルー1,2,3ーブタントリオール 、 2 , 3 , 4 - ペンタントリオール、 2 , 3 , 4 - ヘキサントリオール、 4 - プロピルー 3,4,5-~ プタントリオール、2,4-ジメチル-2,3,4-ペンタントリオール 、 1 , 2 , 4 — ブタントリオール、 1 , 2 , 4 — ペンタントリオール、トリメチロールエ タン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール;ペンタエリスリトール、エリスリト ール、1,2,3,4ーペンタンテトロール、2,3,4,5ーへキサンテトロール、1 , 2 , 4 , 5 ーペンタンテトロール、1 , 3 , 4 , 5 ーヘキサンテトロール、ジグリセリ ン、ソルビタン等の4価アルコール;アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリ グリセリン等の5価アルコール;ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール

、イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の6価アルコール;ポリグリセリン又はこれらの脱水縮合物等が挙げられる。

$[0\ 0\ 5\ 9\]$

一般式(15)中、mは1以上の整数、m'は0以上の整数であり、かつm+m'はZの価数と同じである。つまり、Zの多価アルコールの水酸基のうち、全てが置換されていても良く、その一部のみが置換されていても良い。

$[0\ 0\ 6\ 0\]$

任意成分としての上記(D)成分は、一般式(13)~(15)の中から選ばれる少なくとも1種の化合物であるが、摩擦特性効果の持続性の向上などの点から、一般式(13)および(14)の中から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。また、一般式(13)~(15)の中から選ばれる1種の化合物のみを単独で使用しても良く、2種以上の化合物の混合物を使用しても良い。

なお、一般式(13)で表される化合物の好適な例として、 R^{23} が炭素数17のアルケニル基、 R^{24} がメチル基、 X^5 が水素、nが1であるNーオレオイルサルコシンが挙げられる。

[0 0 6 1]

本発明のギヤ油における任意成分の(D)成分の含有量の上限値は、組成物全量基準で5質量%、好ましくは2質量%、より好ましくは1質量%である。含有量が5質量%を越えた場合、含有量に見合うだけの摩擦特性のさらなる向上はみられず、貯蔵安定性が低下することから好ましくない。一方、(D)成分の含有量の下限値は、組成物全量基準で0.01質量%、好ましくは0.003質量%、さらに好ましくは0.005質量%である。(D)成分の含有量が0.001質量%に満たない場合は、摩擦特性の向上効果がみられないため好ましくない。

[0062]

(E)成分:

本発明のギヤ油組成物には、任意成分であるが、さらに摩擦特性がより向上する点から、(E)成分として、(E)下記一般式(16)で表される化合物を含有することが好ましい。

 $R^{25} - CH_{2}COOH$ 一般式 (16)

(式中、 R^{25} は炭素数 $7 \sim 29$ のアルキル基、炭素数 $7 \sim 29$ のアルケニル基または一般式 (17) で表される基を示す。)

 $R^{26} - C_6 H_4 O -$ (17)

(式中、 R^{26} は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基または水素を示す。)

$[0\ 0\ 6\ 3]$

一般式(16)中、 R^{25} は農素数 $7 \sim 29$ のアルキル基、農素数 $7 \sim 29$ のアルケニル基または一般式(17)で表される基を示す。 R^{25} が示すアルキル基としては、農素数 $7 \sim 29$ であることが必要である。基油への溶解性などの点から、農素数 7以上であることが必要であり、農素数 9以上であることが好ましい。また、貯蔵安定性などの点から、農素数 29以下であることが必要であり、農素数 22以下であることが好ましく、農素数 19以下であることがより好ましい。このようなアルキル基としては、具体的には例えば、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基等(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が挙げられる。

$[0\ 0\ 6\ 4\]$

R²⁵が示すアルケニル基としては、炭素数 7~29であることが必要である。基油への溶解性などの点から、炭素数 7以上であることが必要であり、炭素数 9以上であることが好ましい。また、貯蔵安定性などの点から、炭素数 29以下であることが必要であり、炭素数 22以下であることが好ましく、炭素数 19以下であることがより好ましい。このようなアルケニル基としては、具体的には例えば、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、

ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基等(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が挙げられる。

[0065]

一般式(17)中、 R^{26} は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基または水素を表す。 R^{26} が示すアルキル基としては、貯蔵安定性などの点から炭素数 20以下であることが必要であり、炭素数 19以下であることが好ましく、炭素数 15以下であることがより好ましい。また、基油への溶解性などの点から炭素数 3以上であることが好ましく、炭素数 5以上であることがより好ましい。また、 R^{26} がアルキル基の場合において、その置換位置は任意であるが、摩擦特性の向上効果により優れる点からバラ位またはメタ位であることが好ましく、バラ位であることがより好ましい。一般式(16)において、 R^{25} は上記したように、炭素数 $7 \sim 29$ のアルキル基であっても、炭素数 $7 \sim 29$ のアルケニル基であっても、一般式(17)で表される基であっても良いが、摩擦特性により優れるなどの点から、一般式(17)で表される基であることが好ましい。

$[0\ 0\ 6\ 6]$

本発明の油組成物において、(E)成分を配合する場合の含有量は任意であるが、多量に配合すると耐スラッジ性が低下する恐れがあることから、組成物全量基準で5質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらにより好ましい。一方、摩擦特性の向上効果を十分に発揮させるなどの点から、組成物全量基準で0.001質量%以上であることが好ましく、0.003質量%以上であることがさらにより好ましい

$[0\ 0\ 6\ 7]$

(F)成分:

本発明のギヤ油組成物には、任意成分の(F)成分として、極圧性向上の点から硫黄系極圧剤を用いることが好ましい。

この硫黄系極圧剤として具体的には、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビル(ポリ)サルファイド、チアジアゾール化合物、アルキルチオカルバモイル化合物、チオカーバメート化合物、チオテルペン化合物、ジアルキルチオジプロピオネート化合物、硫化鉱油、ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデンなどを挙げるこ合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデンなどを挙げることができる。これらの硫黄系極圧剤は、1種を単独用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

$[0\ 0\ 6\ 8]$

硫化油脂は、硫黄や硫黄含有化合物と油脂(ラード油、鯨油、植物油、魚油等)を反応させて得られるものであり、その硫黄含有量は特に制限はないが、一般に5~30質量%のものが好適である。その具体例としては、硫化ラード、硫化なたね油、硫化ひまし油、硫化大豆油、硫化米ぬか油およびこれらの混合物などを挙げることができる。

$[0\ 0\ 6\ 9]$

硫化脂肪酸の例としては、硫化オレイン酸などを、硫化エステルの例としては、不飽和脂肪酸(オレイン酸、リノール酸又は上記の動植物油脂から抽出された脂肪酸類などを含む)と各種アルコールとを反応させて得られる不飽和脂肪酸エステル及びこれらの混合物などを任意の方法で硫化することにより得られるものなどが挙げられ、具体的には例えば、硫化オレイン酸メチルや硫化米ぬか脂肪酸オクチルおよびこれらの混合物などを挙げることができる。

$[0 \ 0 \ 7 \ 0]$

硫化オレフィンとしては、例えば、下記一般式(18)で表される化合物が挙げられる

この化合物は、炭素数 2 ~ 1 5 のオレフィンまたはその二~四量体を、硫黄、塩化硫黄等の硫化剤と反応させることによって得られ、該オレフィンとしては、プロピレン、イソブテン、ジイソブテンなどが好ましい。

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 7 & 1 \end{bmatrix}$ R²⁷-S_a-R²⁸ (18)

[式中、 R^{27} は炭素数 $2\sim 1$ 5 のアルケニル基、 R^{28} は炭素数 $2\sim 1$ 5 のアルキル基又はアルケニル基を示し、a は $1\sim 8$ の整数を示す。]

また、ジヒドロカルビル(ポリ)サルファイドは、下記一般式(19)で表される化合物である。ここで、 R^{29} 及び R^{30} がアルキル基の場合、硫化アルキルと称されることがある。

 $[0\ 0\ 7\ 2]$

 $R^{29} - S_b - R^{30}$ (19)

[式中、 R^{29} 及び R^{30} は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数 $1 \sim 20$ の鎖状アルキル基、分枝状又は環状アルキル基、炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基、炭素数 $7 \sim 20$ のアルキルアリール基あるいは炭素数 $7 \sim 20$ のアリールアルキル基を示し、bは $1 \sim 8$ の整数を示す。]

上記一般式(19)中のR 29 及びR 30 としては、具体的には、n-プロピル基、イ ソプロピル基、nーブチル基、イソブチル基、secーブチル基、tertーブチル基、 直鎖又は分枝ペンチル基、直鎖又は分枝ヘキシル基、直鎖又は分枝ヘプチル基、直鎖又は 分枝オクチル基、直鎖又は分枝ノニル基、直鎖又は分枝デシル基、直鎖又は分枝ウンデシ ル基、直鎖又は分枝ドデシル基、直鎖又は分枝トリデシル基、直鎖又は分枝テトラデシル 基、直鎖又は分枝ペンタデシル基、直鎖又は分枝ヘキサデシル基、直鎖又は分枝ヘプタデ シル基、直鎖又は分枝オクタデシル基、直鎖又は分枝ノナデシル基、直鎖又は分枝イコシ ル基などの直鎖状又は分枝状のアルキル基;フェニル基、ナフチル基などのアリール基; トリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、 直鎖又は分枝プロピルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルフェ ニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ペンチルフェニル基(全ての構造異性 体を含む)、直鎖又は分枝ヘキシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分 枝ヘプチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝オクチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ノニルフェニル基(全ての構造異性体を含む) 、直鎖又は分枝デシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ウンデシル フェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ドデシルフェニル基(全ての構造 異性体を含む)、キシリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルメチルフェニル基(全 ての構造異性体を含む)、ジエチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又 は分枝)プロピルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)ブチルフ ェニル基(全ての構造異性体を含む)、メチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、 エチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝プロピルナフチル基(全て の構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ メチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、エチルメチルナフチル基(全ての構造異 性体を含む)、ジエチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)プ ロピルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)ブチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)などのアルキルアリール基;ベンジル基、フェニルエチル基(全ての異性体を含む)、フェニルプロピル基(全ての異性体を含む)などのアリールアル キル基;などを挙げることができる。これらの中でも、一般式(19)中のR²⁹及びR ³⁰としては、プロピレン、1ーブテン又はイソブチレンから誘導された炭素数3~18 のアルキル基、又は炭素数6~8のアリール基、アルキルアリール基あるいはアリールア ルキル基であることが好ましく、これらの基としては例えば、イソプロピル基、プロピレ ン2量体から誘導される分枝状ヘキシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン3 量体から誘導される分枝状ノニル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン4量体か ら誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン5量体から誘 導される分枝状ペンタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン6量体から誘 導される分枝状オクタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、secーブチル基、te r t - ブチル基、1 - ブテン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性

体を含む)、イソブチレン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体を含む)、1ーブテン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン3量体から誘導される分枝状トデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、1ーブテン4量体から誘導される分枝状へキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン4量体から誘導される分枝状へキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)などのアルキル基;フェニル基、トリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)などのアルキルアリール基;ベンジル基、フェニルエチル基(全ての異性体を含む)などのアリールアルキル基が挙げられる。

[0073]

さらに、上記一般式(19)中のR 29 及びR 30 としては、加工効率及び工具寿命の向上の点から、別個に、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数 $3\sim18$ の分枝状アルキル基であることがより好ましく、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数 $6\sim15$ の分枝状アルキル基であることが特に好ましい。

$[0 \ 0 \ 7 \ 4]$

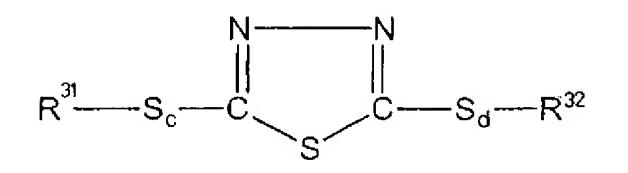
一般式(19)で表されるジヒドロカルビル(ポリ)サルファイドとしては、例えば、ジベンジルポリサルファイド、各種ジノニルポリサルファイド、各種ジドデシルポリサルファイド、各種ジブチルポリサルファイド、各種ジオクチルポリサルファイド、ジフェニルポリサルファイド、ジシクロヘキシルポリサルファイドおよびこれらの混合物などを好ましく挙げることができる。

[0075]

チアジアゾール化合物としては、例えば、下記一般式(20)で表される1,3,4ーチアジアゾール、下記一般式(21)で表される1,2,4ーチアジアゾール化合物及び下記一般式(22)で表される1,4,5ーチアジアゾール化合物が挙げられる。

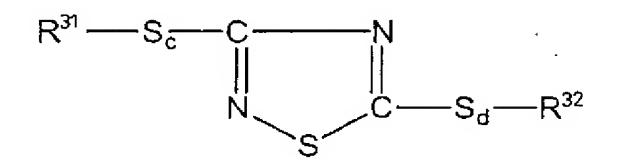
[0076]

【化13】



一般式(20)

【0077】



一般式(21)

[0078]

【化15】

一般式 (22)

[式中、 R^{3}] 及び R^{3} 2 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 $1 \sim 2$ 0 の炭化水素基を示し、 c 及び d は同一でも異なっていてもよく、それぞれ $0 \sim 8$ の整数を示す]

[0079]

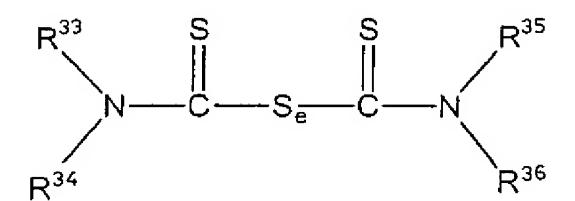
このようなチアジアゾール化合物の具体例としては、2, 5-ビス $(n-\wedge$ キシルジチオ) -1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス (n-オクチルジチオ) -1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス (n- オクチルジチオ) -1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルジチオ) -1, 3, 4-チアジアゾール、3, 5-ビス (n- ペキシルジチオ) -1, 2, 4-チアジアゾール、3, 5-ビス (n- オクチルジチオ) -1, 2, 4-チアジアゾール、3, 5-ビス (n- オクチルジチオ) -1, 2, 4-チアジアゾール、4, 5-ビス (n- ペキシルジチオ) -1, 2, 3-チアジアゾール、4, 5-ビス (n- オクチルジチオ) -1, 2, 3-チアジアゾール、4, 5-ビス (n- オクチルジチオ) -1, 2, 3-チアジアゾール、4, 5-ビス (n- オクチルジチオ) -1, 2, 3-チアジアゾール -1, 3-

[0080]

アルキルチオカルバモイル化合物としては、例えば、下記一般式(23)で表される化合物が挙げられる。

[0081]

【化16】



一般式 (23)

[式中、 R^{33} ~ R^{36} は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数 1~20のアルキル基を示し、eは 1~8の整数を示す。]

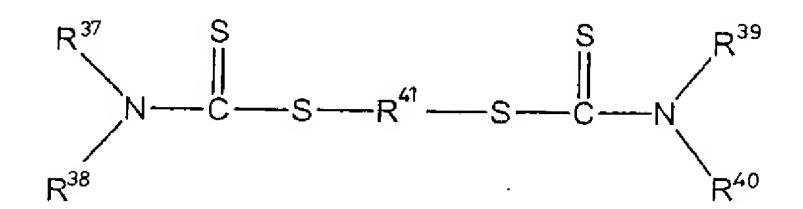
このようなアルキルチオカルバモイル化合物の具体例としては、ビス(ジメチルチオカルバモイル)モノスルフィド、ビス(ジブチルチオカルバモイル)モノスルフィド、ビス(ジブチルチオカルバモイル)ジスルフィド、ビス(ジブチルチオカルバモイル)ジスルフィド、ビス(ジオクチルチオカルバモイル)ジスルフィド、ビス(ジオクチルチオカルバモイル)ジスルフィドおよびこれらの混合物などを好ましく挙げることができる。

[0082]

アルキルチオカーバメート化合物としては、例えば、下記一般式(24)で示される化

合物が挙げられる。

【0083】



一般式 (24)

[式中、 $R^{37} \sim R^{40}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基を示し、 R^{41} は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基を示す。]

このようなアルキルチオカーバメート化合物の具体例としては、メチレンビス(ジブチルジチオカーバメート)、メチレンビス「ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカーバメート」などを好ましく挙げることができる。

[0084]

さらに、チオテルペン化合物としては、例えば、五硫化リンとピネンの反応物を、ジアルキルチオジプロピオネート化合物としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートおよびこれらの混合物などを挙げることができる。

[0085]

硫化鉱油とは、鉱油に単体硫黄を溶解させたものをいう。ここで、本発明にかかる硫化鉱油に用いられる鉱油としては特に制限されないが、具体的には、具体的には、原油に常圧蒸留及び減圧蒸留を施して得られる潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤地出、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理などの精製処理を適宜組組、溶剤地では、塊状、粉末状、溶融液体状等いずれの形態のものを用いてもよいが、粉末状は溶融液体状の単体硫黄と基油への形態のもので溶解作業を非常に短時間では、なお、溶融液体状の単体硫黄はな体間土を混合するので溶解作業を非常に短時間です。なお、溶融液体状の単体硫黄はで、単体硫黄の融点以上で取り扱わねばなめで、かまとができるという利点を必要としたり、高温雰囲気下での取り扱いなるため、定伴うなど取り扱いが必ずしも容易ではない。これに対して、粉末状の単体硫黄は、安全で取り扱いが必ずしも容易ではない。これに対して、粉末状の単体硫黄は、安全で取り扱いが容易であり、しかも溶解に要する時間が十分に短いが、通常、硫化鉱油を発明にかかる硫化鉱油における硫黄含有量に特に制限はないが、通常、硫化鉱油全を基準として好ましくは0.05~1.0質量%であり、より好ましくは0.1~0.5質量%である。

[0086]

ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデン化合物とは、それぞれ下記一般式(25)~(2 8)

[0087]

【化18】

一般式(25)

【0088】

一般式 (26)

【0089】

一般式 (27)

【0090】

一般式(28)

[0091]

[式(25)~(28)中、R⁴2、R⁴3、R⁴4、R⁴5、R⁴6、R⁴7、R⁴8、R⁴9、R⁵0、R⁵1、R⁵2、R⁵3、R⁵4、R⁵5、R⁵6及びR⁵7は同一でも異なっていてもよく、それぞれ農素数 1 以上の炭化水素基を表し、X⁶及びX⁷はそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表す]で表される化合物を意味する。

[0092]

```
227 R 4 2 R 4 3 R 4 4 R 4 5 R 4 6 R 4 7 R 4 8 R 4 9 R 5 0
、R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup>、R<sup>53</sup>、R<sup>54</sup>、R<sup>55</sup>、R<sup>56</sup>及びR<sup>57</sup>で表される炭化水素基の
具体例を例示すれば、メチル基、エチル基、プロピル基(すべての分枝異性体を含む)、
ブチル基(すべての分枝異性体を含む)、ペンチル基(すべての分枝異性体を含む)、へ
キシル基(すべての分枝異性体を含む)、ヘプチル基(すべての分枝異性体を含む)、オ
クチル基(すべての分枝異性体を含む)、ノニル基(すべての分枝異性体を含む)、デシ
ル基(すべての分枝異性体を含む)、ウンデシル基(すべての分枝異性体を含む)、ドデ
シル基(すべての分枝異性体を含む)、トリデシル基(すべての分枝異性体を含む)、テ
トラデシル基(すべての分枝異性体を含む)、ペンタデシル基(すべての分枝異性体を含
む)、ヘキサデシル基(すべての分枝異性体を含む)、ヘプタデシル基(すべての分枝異
性体を含む)、オクタデシル基(すべての分枝異性体を含む)、ノナデシル基(すべての
分枝異性体を含む)、イコシル基(すべての分枝異性体を含む)、ヘンイコシル基(すべ
ての分枝異性体を含む)、ドコシル基(すべての分枝異性体を含む)、トリコシル基(す
べての分枝異性体を含む)、テトラコシル基(すべての分枝異性体を含む)などのアルキ
ル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などのシクロアルキル基
;メチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロペンチル基(す
べての置換異性体を含む)、ジメチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、
プロピルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシ
クロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルシクロペンチル基(すべての
置換異性体を含む)、ブチルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む
)、メチルプロピルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエ
チルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロペンチル基
(すべての置換異性体を含む)、メチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)
、エチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘキシル基(
すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異
性体を含む)、メチルエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチ
ルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘキシル基(すべての
分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘキシル基(すべての分枝異性
体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ジ
メチルエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、メチルシクロヘプチル基
(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)
、ジメチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘプチル基
(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘプチル基(すべての
置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ブチ
ルシクロヘプチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロ
ヘプチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘプチル基(す
べての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含
む)などのアルキルシクロアルキル基;フェニル基、ナフチル基などのアリール基;トリ
ル基(すべての置換異性体を含む)、キシリル基(すべての置換異性体を含む)、エチル
フェニル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルフェニル基(すべての分枝異性体、
置換異性体を含む)、メチルエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチ
ルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルフェニル基(すべての分枝異性体、
置換異性体を含む)、メチルプロピルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含
む)、ジエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルフェニル基(
すべての置換異性体を含む)、ペンチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を
含む)、ヘキシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプチルフェ
ニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクチルフェニル基(すべての分枝
異性体、置換異性体を含む)、ノニルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含
む)、デシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ウンデシルフェニ
ル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ドデシルフェニル基(すべての分枝異
```

性体、置換異性体を含む)、トリデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ペンタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ペキサデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキサデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)などのアルキルアリール基;ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基(すべての分枝異性体を含む)、フェニルブチル基(すべての分枝異性体を含む)などのアリールアルキル基などが挙げられる。

[0093]

本発明のギヤ油組成物において、(F)成分としての硫黄系極圧剤の含有量は任意であるが、得られるギヤ油組成物の極圧性向上の点から、組成物全量基準でその下限値は、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらにより好ましい。また、それ以上配合しても添加量に見合うほどの効果が得られない点から、上記硫黄極圧剤の含有量の上限値は、組成物全量基準で10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが最も好ましい、3質量%以下であることが最も好ましい

$[0 \ 0 \ 9 \ 4]$

(G)成分:

本発明のギヤ油組成物において、スラッジ抑制の点から、任意成分であるが(G)成分として、エポキシ化合物を配合することができる。エポキシ化合物としては、次のものが挙げられる。

- (1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、
- (2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (3) グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (4) アリルオキシラン化合物
- (5) アルキルオキシラン化合物
- (6) 脂環式エポキシ化合物
- (7) エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (8) エポキシ化植物油

[0095]

(1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数 $1 \sim 13$ のアルキル基を $1 \sim 3$ 個有するものが挙げられ、中でも炭素数 $4 \sim 10$ のアルキル基を 1 個有するもの、例えば $1 \sim 10$ のアルニールグリシジルエーテル、 $1 \sim 10$ デルフェニルグリシジルエーテル、 $1 \sim 10$ ボーブチルフェニルグリシジルエーテル、 $1 \sim 10$ ボーブチルフェニルグリシジルエーテル、 $1 \sim 10$ ボーテル、 $1 \sim 10$ ボーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル、がりましいものとして例示できる。

[0096]

(2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、テル等が例示できる。

[0097]

(3) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(29)

【化22】

一般式(29)

[0098]

[式中、 R^{58} は炭素数 $1\sim18$ の炭化水素基を表す]で表される化合物が挙げられる。

 $[0 \ 0 \ 9 \ 9]$

上記式(29)中、 R^{58} は炭素数 $1\sim18$ の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数 $1\sim18$ のアルキル基、炭素数 $2\sim18$ のアルケニル基、炭素数 $5\sim7$ のシクロアルキル基、炭素数 $6\sim18$ のアルキルシクロアルキル基、炭素数 $6\sim10$ のアリール基、炭素数 $7\sim18$ のアルキルアリール基、炭素数 $7\sim18$ のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数 $5\sim15$ のアルキル基、炭素数 $2\sim15$ のアルケニル基、フェニル基及び炭素数 $1\sim4$ のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

 $[0\ 1\ 0\ 0\]$

グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジルー2,2ージメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジルーtertーブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

 $[0\ 1\ 0\ 1\]$

(4) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシスチレン、アルキル-1,2-エポキシスチレン等が例示できる。

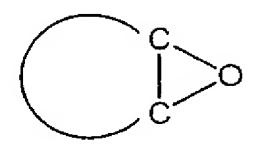
 $[0 \ 1 \ 0 \ 2]$

(5) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 1, 1, 1-エポキシオクタデカン、1, 1-エポキシノナデカン、1, 1-エポキシイコサン等が例示できる。

 $[0\ 1\ 0\ 3]$

(6) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(30):

【化23】



一般式(30)

 $[0\ 1\ 0\ 4\]$

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成してい

る化合物が挙げられる。

[0105]

[0106]

(7) エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数 12~20の脂肪酸と炭素数 1~8のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステル等が例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

$[0\ 1\ 0\ 7]$

(8) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物等が例示できる。

[0108]

これらの(G)成分としてのエポキシ化合物を本発明のギヤ油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、ギヤ油組成物全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)でその含有量が0.1~5.0質量%、より好ましくは0.2~2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

[0109]

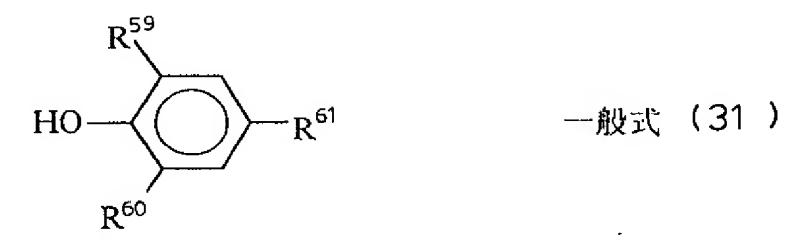
(H)成分:

任意成分であるが、本発明のギヤ油組成物には酸化安定性の面から、(H)成分として、(HーA)フェノール系酸化防止剤、(HーB)アミン系酸化防止剤、またはこの両方を含有することができる。

上記(H-A)フェノール系酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられる任意のフェノール系化合物が使用可能であり、特に限定されるのもではないが、例えば、下記の一般式(31)または一般式(32)で表される化合物の中から選ばれる1種または2種以上のアルキルフェノール化合物が好ましいものとして挙げられる。

$[0 \ 1 \ 1 \ 0]$

【化24】



上記一般式(31)中、 R^{59} は炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を示し、 R^{60} は水素原子または炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を示し、 R^{61} は水素原子、炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、下記の一般式(31-i)で表される基または下記の一般式(31-i)で表される基を示している。

$[0\ 1\ 1\ 2\]$

[0113]

上記一般式(31-i)中、 R^{62} は炭素数 $1\sim 6$ のアルキレン基を、また R^{63} は炭素数 $1\sim 24$ のアルキル基またはアルケニル基を示している。

$[0\ 1\ 1\ 4\]$

【化26】

$$-R^{64}$$
 — OH — 般式 (31-ii)

$[0\ 1\ 1\ 5\]$

上記一般式(3 1-ii)中、 R^{64} は炭素数 $1\sim 6$ のアルキレン基を示し、 R^{65} は炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を示し、 R^{66} は水素原子または炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を示している。

$[0\ 1\ 1\ 6\]$

【化27】

$$\begin{array}{c} R^{67} \\ HO \longrightarrow \\ R^{69} \longrightarrow \\ R^{69} \longrightarrow \\ R^{69} \longrightarrow \\ R^{70} \longrightarrow \\ R^{72} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R^{71} \\ O \longrightarrow \\ R^{72} \end{array}$$

一般式(32)

[0117]

上記一般式(32)中、R 6 7 及びR 7 1 は、それぞれ個別に、炭素数 1 4 のアルキル基を示し、R 6 8 及びR 7 2 は、それぞれ個別に、水素原子または炭素数 1 4 のアルキル基を示し、R 6 9 及びR 7 0 は、それぞれ個別に、炭素数 1 4 のアルキレン基を示し、X 8 は炭素数 1 4 1 1 のアルキレン基または下記の一般式(32 1 1 で表される基を示している。

[0118]

$---R^{73}-S---R^{74}---$

一般式(32-i)

$[0 \ 1 \ 1 \ 9]$

上記一般式(32-i)中、 R^{73} 及び R^{74} は、それぞれ個別に、炭素数 $1\sim 6$ のアルキレン基を示している。

$[0 \ 1 \ 2 \ 0]$

一般式(31)において、 R^{59} としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s e c-ブチル基、t e r t-ブチル基等が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、t e r t-ブチル基が好ましい。また、 R^{60} としては、水素原子または上述したような炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、メチル基または t e r t-ブチル基が好ましい。

[0 1 2 1]

一般式(3 1)において、 $R^{6 l}$ が炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基である場合は、具体的には $R^{6 l}$ としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s e c e r t e t

$[0 \ 1 \ 2 \ 2]$

一般式(3 1)で表されるアルキルフェノール化合物の中で、 $R^{6 1}$ が炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基である場合の化合物として特に好ましいものは、2, 6-ジ-tert-ブチルーp-クレゾール、<math>2, 6-ジ-tert-ブチルー4-エチルフェノール及びこれらの混合物等である。

$[0 \ 1 \ 2 \ 3]$

一般式(31)中の R^{61} が一般式(31-i)で表される基である場合において、一般式(31-i)の R^{62} で示される炭素数 $1\sim6$ のアルキレン基は、直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)、エチルメチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、トリメチレン基、直鎖または分枝のブチレン基、直鎖または分枝のペンチレン基、直鎖または分枝のヘキシレン基等が挙げられる。

$[0 \ 1 \ 2 \ 4]$

一般式(31)で示される化合物が少ない反応工程で製造できる点で、 R^{62} は 農素数 $1\sim 2$ のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)等であることがより好ましい。

[0125]

一方、一般式(31-i)のR⁶³で示される炭素数1~24のアルキル基またはアルケニル基としては、直鎖状でも分枝状でも良く、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘブチル基、オクチル基、リニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ基、トリデシル基、テトラデシル基、イコシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基等のアルキル基(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘブテニル基、オクテニル基、リネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドブセニル基、トリデセニル基、デレニル基、オクタデセニル基、オクタデカジエニル基、ハナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセ

ニル基、テトラコセニル基等のアルケニル基(これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結合の位置も任意である);等が挙げられる。

 $[0 \ 1 \ 2 \ 6]$

R⁶³ としては、基油に対する溶解性に優れる点から、炭素数 4~18のアルキル基、具体的には例えば、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が好ましく、炭素数 6~12の直鎖状または分枝状アルキル基がより好ましく、炭素数 6~12の分枝状アルキル基が特に好ましい。

 $[0 \ 1 \ 2 \ 7]$

一般式(31)で表されるフェノール化合物の中で、 R^{61} が一般式(31-i)で表される基である場合の化合物としては、一般式(31-i)における R^{62} が農素数 $1\sim 2$ のアルキレン基であり、 R^{63} が農素数 $6\sim 12$ の直鎖状または分枝状アルキル基であるものがより好ましく、一般式(31-i)における R^{62} が農素数 $1\sim 2$ のアルキレン基であり、 R^{63} が農素数 $6\sim 12$ の分枝状アルキル基であるものが特に好ましい。

 $[0 \ 1 \ 2 \ 8]$ より具体的により好ましい化合物を例示すると、(3ーメチルー5ーtertーブチル -4-ヒドロキシフェニル)酢酸 n-ヘキシル、(3-メチル-5-tert-ブチルー 4 一ヒドロキシフェニル)酢酸イソヘキシル、(3 一メチルー5 — t e r t — ブチルー 4 ヒドロキシフェニル)酢酸イソヘプチル、(3一メチルー5-tert-ブチルー4ーヒ ドロキシフェニル) 酢酸 n ー オクチル、(3 ー メチルー5 ー t e r t ー ブチルー4 ーヒド ロキシフェニル)酢酸イソオクチル、(3一メチルー5ーtert-ブチルー4ーヒドロ キシフェニル) 酢酸 2 - エチルヘキシル、(3 - メチル-5 - t e r t - ブチル-4 - ヒ ドロキシフェニル) 酢酸 n — ノニル、(3 — メチルー5 — t e r t — ブチルー4 —ヒドロ キシフェニル) 酢酸イソノニル、(3ーメチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシ フェニル) 酢酸 n ーデシル、(3 ー メチルー5 ー t e r t ー ブチルー4 ーヒドロキシフェ ニル)酢酸イソデシル、(3一メチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル) 酢酸nーウンデシル、(3ーメチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル) 酢酸イソウンデシル、(3 — メチルー5 — t e r t — ブチルー4 — ヒドロキシフェニル) 酢酸nードデシル、(3ーメチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル) 酢酸イソドデシル、(3一メチルー5ーtertーブチルー4一ヒドロキシフェニル)プ ロピオン酸n-ヘキシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニ ル) プロピオン酸イソヘキシル、(3ーメチルー5ーtert-ブチルー4ーヒドロキシ フェニル)プロピオン酸 n ーヘプチル、(3 ーメチルー5 - t e r t ーブチルー4 ーヒド ロキシフェニル)プロピオン酸イソヘプチル、(3一メチルー5-tert-ブチルー4 ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸 n ーオクチル、(3 ーメチルー5 ー t e r t ーブチ ルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソオクチル、(3ーメチルー5ーtert ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオン酸2ーエチルヘキシル、(3ーメチルー 5 - t e r t - ブチルー 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸 n - ノニル、(3 - メチ ルー5ーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソノニル、(3ー メチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸 n ーデシル、 (3ーメチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソデシル 、(3-メチルー5-tertーブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸n-ウ ンデシル、(3ーメチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオン 酸イソウンデシル、(3一メチルー5ーtertーブチルー4一ヒドロキシフェニル)プ ロピオン酸 n ードデシル、(3 ー メチルー5 ー t e r t ー ブチルー4 ーヒドロキシフェニ ル) プロピオン酸イソドデシル、(3,5ージーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェ

酢酸イソヘキシル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)酢酸n ーヘプチル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソヘプ チル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)酢酸nーオクチル、 (3,5-ジーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)酢酸イソオクチル、(3, 5 ージー t e r t ー ブチルー 4 ーヒドロキシフェニル) 酢酸 2 ーエチルヘキシル、(3, 5 ージー t e r t ー ブ チ ル ー 4 ー ヒ ド ロ キ シ フ ェ ニ ル) 酢 酸 n ー ノ ニ ル 、 (3 , 5 ー ジ ー t e r t - ブチルー4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸イソノニル、(3,5-ジーtert ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)酢酸nーデシル、(3,5ージーtertーブチル -4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソデシル、(3,5-ジーtertーブチルー4-ヒ ドロキシフェニル)酢酸 n ーウンデシル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロ キシフェニル) 酢酸イソウンデシル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシ フェニル) 酢酸 n ードデシル、(3, 5 ージー t e r t ー ブチルー 4 ーヒドロキシフェニ ル)酢酸イソドデシル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プ ロピオン酸n-ヘキシル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソヘキシル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸 n ーヘプチル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニ ル) プロピオン酸イソヘプチル、(3,5ージーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェ ニル)プロピオン酸 n ーオクチル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシフ ェニル) プロピオン酸イソオクチル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシ フェニル)プロピオン酸2-エチルヘキシル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒ ドロキシフェニル) プロピオン酸 n ー ノニル、(3,5ージー t e r t ー ブチルー4ーヒ ドロキシフェニル) プロピオン酸イソノニル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒ ドロキシフェニル) プロピオン酸nーデシル、(3,5一ジーtertーブチルー4ーヒ ドロキシフェニル) プロピオン酸イソデシル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒ ドロキシフェニル) プロピオン酸 n ーウンデシル、(3,5ージーtertーブチルー4 ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソウンデシル、(3,5ージーtertーブチル -4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸n-ドデシル、(3,5-ジーtert-ブチ ルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソドデシル、及びこれらの混合物等が挙げ られる。

$[0 \ 1 \ 2 \ 9]$

$[0\ 1\ 3\ 0\]$

一般式(31)で表されるアルキルフェノール化合物の中で、 R^{61} が一般式(31ーi)で表される基である場合の化合物として、好ましいものを具体的に例示すると、ビス(3,5-ジーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(3,5-ジーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(3,5-ジーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(3,5-ジーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロバン、1,2-ビス(3,5-ジーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロバン、1,2-ビス(3,5-

ジーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、1,3ービス(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2,2ービス(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0131]

一方、上記の一般式(3 2)において、 R^{67} 及び R^{71} は、それぞれ個別に、炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、 s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基等を示すが、酸化安定性に優れる点から、ともに t e r t - ブチル基であるのが好ましい。また、 R^{68} 及び R^{72} としては、それぞれ個別に、水素原子または上述したような炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、それぞれ個別に、メチル基または t e r t - ブチル基であるのが好ましい。

[0132]

また、一般式(32)において、 R^{69} 及び R^{70} を示す炭素数 $1\sim 6$ のアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には、それぞれ個別に、 R^{62} について上述した各種アルキレン基が挙げられる。一般式(32)で表される化合物が少ない反応工程で製造できる点およびその原料の入手が容易である点で、 R^{69} 及び R^{70} はそれぞれ個別に、炭素数 $1\sim 2$ のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)等がより好ましい。

[0133]

また、一般式(32)において、 X^8 を示す炭素数 $1\sim18$ のアルキレン基としては、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基、ブラレン基基、オクチレン基、アシレン基は直アルキレン基、アシレン基、アシレン基は回アルキレン基(スチルエチレン基)、トリメチレン基(スチルンレン基)、トリメチレン基、アルメチレン基がよりがより好ました。正鎖ベンチレン基(ジメチルン基)、直鎖ベンキレン基(バンタメチレン基)、直鎖ベンキシレンを、アリメチレン基、でいきの大手レン基(グラスチレン基)で表表である。一般式(32)で示される化合物である。

【0134】

$$\begin{array}{c} (H_{3}C)_{3}C \\ HO \longrightarrow \\ CH_{2}CH_{2}-C-O-(CH_{2})_{4}-O-C-CH_{2}CH_{2} \longrightarrow \\ C(CH_{3})_{3} \\ (H_{3}C)_{3}C \end{array}$$

一般式(33)

[0135]

また、一般式(32)中の X^8 が一般式(32-i)で表される基である場合において、一般式(32-i)中の X^{73} 及び X^{74} で示される炭素数 $1\sim 6$ のアルキレン基は、

直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には、それぞれ個別に、先に R^{6} 2 について上述したような各種アルキレン基が挙げられる。一般式(32)の化合物を製造する際の原料が入手しやすいことから、 R^{7} 3 及び R^{7} 4 は、それぞれ個別に、農素数 1 \sim 3 4 のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)、エチルメチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、トリメチレン基等であるのがより好ましい。一般式(32)で表されるアルキルフェノールの中で、 X^8 が一般式(32—i)で表される基である場合の化合物として特に好ましいものは、下記の式(34)で示される化合物である。

 $[0\ 1\ 3\ 6]$

【化30】

$$(H_3C)_3C$$

$$HO \longrightarrow CH_2CH_2-C-O-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-O-C-CH_2CH_2$$

$$(H_3C)_3C$$

$$(H_3C)_3C$$

$$C(CH_3)_3$$

$$C(CH_3)_3$$

一般式(34)

[0137]

また、当然のことではあるが、本発明の任意成分の(H-A)成分としては、一般式(31)及び一般式(32)で表されるアルキルフェノール化合物の中から選ばれる1種の化合物を単独で用いても良く、さらには、上記の中から選ばれる2種以上の化合物の任意混合割合での混合物等を用いても良い。

[0138]

本発明のギヤ油組成物における(H-A)成分の上限値は、組成物全量基準で、3質量%、好ましくは2質量%、より好ましくは1質量%である。含有量が3質量%を越えても、含有量に見合うだけの酸化安定性、スラッジ生成抑制効果のさらなる向上は見られず、また基油に対する溶解性が低下するため、好ましくない。

[0139]

一方、(H-A)成分の含有量の下限値は、組成物全量基準で、0.01質量%、好ましくは0.1質量%、さらに好ましくは0.2質量%である。(H-A)成分の含有量が0.01質量%に満たない場合は、その添加効果が見られず、ギヤ油組成物の酸化安定性やスラッジ生成抑制効果が悪化する恐れがあるため、好ましくない。

$[0 \ 1 \ 4 \ 0]$

任意成分として添加できる(H)成分における、(H-B)アミン系酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられる任意のアミン系化合物が使用可能であり、特に限定されるのもではないが、例えば、下記の一般式(35)で表される(N-p-アルキル)フェニルー α -ナフチルアミンまたは一般式(36)で表されるp,p'-ジアルキルジフェニルアミンの中から選ばれる1種または2種以上の芳香族アミンが好ましいものとして挙げられる。

$[0\ 1\ 4\ 1\]$

$$N R^{75}$$

一般式 (35)

[0142]

上記一般式(35)中、R 75 は水素原子または炭素数 $1\sim16$ のアルキル基を示している。

[0143]

【化32】

一般式(36)

$[0 \ 1 \ 4 \ 4]$

上記一般式(36)中、R 76 及びR 77 は、それぞれ個別に、炭素数 $1\sim16$ のアルキル基を示している。

[0145]

(N-p-rルキル)フェニルー α ーナフチルアミンを表す上記一般式(3 5)中、R7 5 は水素原子または炭素数 $1\sim 1$ 6 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を示している。R7 5 の炭素数が 1 6 を超える場合には分子中に占める官能基の割合が小さくなり、酸化防止能力が弱くなる恐れがある。R7 5 のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が挙げられる。

$[0\ 1\ 4\ 6\]$

一般式(35)で表される化合物の中でも R^{75} がアルキル基である場合は、基油に対するそれ自身の酸化生成物の溶解性に優れる点から、炭素数8~16の分枝アルキル基が好ましく、さらに炭素数3または4のオレフィンのオリゴマーから誘導される炭素数8~16の分枝アルキル基がより好ましい。ここでいう炭素数3または4のオレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、2-ブテン及びイソブチレンが挙げられるが、基油に対するそれ自身の酸化生成物の溶解性に優れる点から、プロピレンまたはイソブチレンが好ましい。

$[0 \ 1 \ 4 \ 7]$

アミン系酸化防止剤(H-B)成分として上記一般式(35)で表される(N-p-rルキル)フェニルー α ーナフチルアミンを用いる場合、 R^{75} としては水素分子またはイソブチレンの2量体から誘導される分枝オクチル基、プロピレンの3量体から誘導される分枝ノニル基、イソブチレンの3量体から誘導される分枝ドデシル基、プロピレンの4量体から誘導される分枝ドデシル基若しくはプロピレンの5量体から誘導される分枝ペンタデシル基が特に好ましく、水素分子またはイソブチレンの2量体から誘導される分枝オクチル基、イソブチレンの3量体から誘導される分枝ドデシル基若しくはプロピレンの4量

体から誘導される分枝ドデシル基が特に好ましい。

[0148]

一般式(35)で表される芳香族アミンとして、 R^{75} がアルキル基であるN-p-アルキルフェニルー α ーナフチルアミンを用いる場合、このN-pーアルキルフェニルー α ーナフチルアミンとしては市販のものを用いても良い。またフェニルー α ーナフチルアミンと炭素数 $1\sim 16$ のハロゲン化アルキル化合物、炭素数 $2\sim 16$ のオレフィン、または炭素数 $2\sim 16$ のオレフィンオリゴマーとフェニルー α ーナフチルアミンをフリーデル・クラフツ触媒を用いて反応させることにより、容易に合成することができる。この際のフリーデル・クラフツ触媒としては、具体的には例えば、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化鉄などの金属ハロゲン化物;硫酸、リン酸、五酸化リン、フッ化ホウ素、酸性白土、活性白土などの酸性触媒;などを用いることができる。

$[0 \ 1 \ 4 \ 9]$

一方、p, p ' - ジアルキルジフェニルアミンを表す上記一般式(36)中、 R^{76} 及び R^{77} は、それぞれ個別に、炭素数 $1\sim 16$ のアルキル基を示している。 R^{76} 及び R^{70} の一方または双方が水素原子の場合にはそれ自身が酸化によりスラッジとして沈降する恐れがあり、一方、炭素数が 16 を超える場合には分子中に占める官能基の割合が小さくなり、酸化防止能力が弱くなる恐れがある。

[0150]

 R^{76} 及び R^{77} としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブラル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が挙げられる。これらの中でも R^{76} 及び R^{77} としては、基油に対するそれ自身の酸化生成物の溶解性に優れる点から、炭素数 $3\sim16$ の分枝アルキル基が好ましく、さらに炭素数 3 または4のオレフィン、またはそのオリゴマーから誘導される炭素数 $3\sim16$ の分枝アルキル基がより好ましい。ここでいう炭素数 3 または4のオレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1 ーブテン、2 ーブテンおよびイソブチレン等が挙げられるが、それ自身の酸化生成物の潤滑油基油に対する溶解性に優れる点から、プロピレンまたはイソブチレンが好ましい。

$[0\ 1\ 5\ 1\]$

$[0 \ 1 \ 5 \ 2]$

一般式(36)で表される p , p , - ジアルキルジフェニルアミンとしては市販のものを用いても良い。また一般式(35)で表される N-p- アルキルフェニルー $\alpha-$ ナフチルアミンと同様に、ジフェニルアミンと農素数 $1\sim 1$ 6 の ハロゲン化アルキル化合物、農素数 $2\sim 1$ 6 の オレフィン、または農素数 $2\sim 1$ 6 の オレフィンまたはこれらのオリゴマーとジフェニルアミンをフリーデル・クラフツ触媒を用いて反応させることにより、容易に合成することができる。この際のフリーデル・クラフツ触媒としては、具体的には例えば、N-p- アルキルフェニルー $\alpha-$ ナフチルアミン合成の際に列挙したような金属ハロゲン化物や酸性触媒等が用いられる。また、当然のことではあるが、本発明の任意成分の(H)成分としては、一般式(35)及び一般式(36)で表される芳香族アミンの中か

ら選ばれる1種の化合物を単独で用いても良く、さらには、上記の中から選ばれる2種以上の化合物の任意混合割合での混合物等を用いても良い。

[0153]

本発明のギヤ油組成物における(H-B)アミン系酸化防止剤の含有量の上限値は、組成物全量基準で、3質量%、好ましくは2質量%、より好ましくは1質量%である。含有量が3質量%を越えても、含有量に見合うだけの酸化安定性及びスラッジ生成抑制効果のさらなる向上は見られず、また基油に対する溶解性が低下するため、好ましくない。一方、(H-B)アミン系酸化防止剤の含有量の下限値は、組成物全量基準で、0.01質量%、好ましくは0.1質量%、さらに好ましくは0.2質量%である。(H-B)アミン系酸化防止剤の含有量が0.01質量%に満たない場合は、その添加効果が見られず、ギヤ油組成物の酸化安定性やスラッジ生成抑制効果が悪化する恐れがあるため、好ましくない。

$[0\ 1\ 5\ 4\]$

(I) 成分:

任意成分であるが、本発明のギヤ油組成物の極圧性向上のために(I)成分として、(I)リン系化合物を含有してもよい。

ここでいう含有することができるリン系化合物としては、具体的には、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステル等のリン酸エステル類;亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、亜リン酸トリエステル等の亜リン酸エステル類;これらリン酸エステル類や亜リン酸エステル類の塩;及びこれらの混合物等が挙げられる。上述したリン酸エステル類や亜リン酸エステル類は、通常、炭素数2~30、好ましくは3~20の炭化水素基を含有する化合物である。

[0155]

この炭素数2~30の炭化水素基としては、具体的には例えば、エチル基、プロピル基 、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、 ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデ シル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状で も分枝状でも良い);ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテ ニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テ トラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセ ニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結 合の位置も任意である);シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の 、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基 、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル 基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル 基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基(アルキ ル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である);フェニル基、ナフチル基等のアリ ール基:トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニ ル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニ ル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル 基等の炭素数7~18の各アルキルアリール基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く 、またアリール基への置換位置も任意である);ベンジル基、フェニルエチル基、フェニ ルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数 7~12の各アリールアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);等 が挙げられる。

$[0\ 1\ 5\ 6]$

含有しても良い任意成分としてのリン化合物(I)成分として、好ましい化合物としては、具体的には例えば、モノプロピルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、モノオクチ

ルホスフェート等のリン酸モノアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良 い);モノフェニルホスフェート、モノクレジルホスフェート等のリン酸モノ(アルキル) アリールエステル;ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジペンチルホス フェート、ジヘキシルホスフェート、ジペプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート 等のリン酸ジアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ジフェニル ホスフェート、ジクレジルホスフェート等のリン酸ジ(アルキル)アリールエステル;ト リプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘ キシルホスフェート、トリペプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート等のリン酸 トリアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);トリフェニルホスフ ェート、トリクレジルホスフェート等のリン酸トリ(アルキル)アリールエステル;モノ プロピルホスファイト、モノブチルホスファイト、モノペンチルホスファイト、モノヘキ シルホスファイト、モノペプチルホスファイト、モノオクチルホスファイト等の亜リン酸 モノアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);モノフェニルホスフ ァイト、モノクレジルホスファイト等の亜リン酸モノ(アルキル)アリールエステル;ジ プロピルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホ スファイト、ジペプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト等の亜リン酸ジアルキル エステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ジフェニルホスファイト、ジクレ ジルホスファイト等の亜リン酸ジ(アルキル)アリールエステル;トリプロピルホスファ イト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト 、トリペプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト等の亜リン酸トリアルキルエス テル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);トリフェニルホスファイト、トリクレ ジルホスファイト等の亜リン酸トリ(アルキル)アリールエステル;及びこれらの混合物 等が挙げられる。

[0157]

また、上述したリン酸エステル類や亜リン酸エステル類の塩としては、具体的には、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステルエステル等に、アンモニアや炭素数 1~8の炭化水素基または水酸基含有炭化水素基のみを分子中に含有するアミン化合物等の含窒素化合物を作用させて、残存する酸性水素の一部または全部を中和した塩等が挙げられる。

[0158]

この含窒素化合物としては、具体的には例えば、アンモニア;モノメチルアミン、モノオルアミン、モリオカチルアミン、モリオルアミン、モリオカチルアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、カリールアミン、ガールアミン、カリールアミン、カリールアミン、カリールアミン、カリールアミン、カリールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、モノメールアミン、モノメールアミン、モノメールアミン、モノス・ロールアミン、モノス・ロールアミン、モノス・ロールアミン、モノス・ロールアミン、モノス・ロールアミン、モノス・ロールアミン、モノス・ロールアミン、ロールアミン、ガールアミン、ロールアミン、ロールアミン、ロールアミン、ロールアミン、ロールアミン、ロールアミン、ロールアミン、ロールアミン、ガールアミン、ロールアン、ロールのアン、ロー

$[0\ 1\ 5\ 9]$

また、当然のことではあるが、(I)成分としての含有しても良いリン化合物は、上述したリン酸エステル類、亜リン酸エステル類、これらの塩等の中から選ばれる1種の化合物を単独で用いても良く、さらには、上記の中から選ばれる2種以上の化合物の任意混合割合での混合物等を用いても良い。

[0160]

本発明のギヤ油組成物における上記リン化合物の含有量の上限値は、組成物全量基準で、10質量%、好ましくは5質量%、より好ましくは3質量%である。含有量が5質量%を越えても、含有量に見合うだけの潤滑性のさらなる向上は見られず、また酸化安定性を低下するため、好ましくない。一方、リン化合物の含有量の下限値は、組成物全量基準で、0.01質量%、好ましくは0.05質量%、さらに好ましくは0.1質量%である。リン化合物の含有量が0.01質量%に満たない場合は、その添加効果が発現しがたい。

$[0\ 1\ 6\ 1\]$

(J) 成分:

任意成分であるが、摩擦特性向上の点から、本発明のギヤ油組成物には、(J)成分として、油性剤を添加することができる。

油性剤としては、エステル油性剤、アルコール油性剤、カルボン酸油性剤、エーテル油性剤、アミン油性剤、アミド油性剤などが挙げられる。

[0162]

エステル油性剤は、アルコールとカルボン酸とを反応させることにより得られる。アルコールとしては、1価アルコールでも多価アルコールでもよい。また、カルボン酸としては、一塩基酸でも多塩基酸であってもよい。

$[0\ 1\ 6\ 3\]$

エステル油性剤を構成する一価アルコールとしては、通常炭素数1~24、好ましくは1~12、より好ましくは1~8のものが用いられ、このようなアルコールとしては直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものであっても不飽和のものであってもよい。炭素数1~24のアルコールとしては、具体的には例えば、メタノール、エタノール、直鎖状又は分岐状のプロバノール、直鎖状又は分岐状のブタノール、直鎖状又は分岐状のブタノール、直鎖状又は分岐状のガタノール、直鎖状又は分岐状のカノール、直鎖状又は分岐状のウンデカノール、直鎖状又は分岐状のドデカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アカノール、直鎖状又は分岐状の「アトラコサノール」でこれらの混合物等が挙げられる。

$[0\ 1\ 6\ 4\]$

また、エステル油性剤を構成する多価アルコールとしては、通常2~10価、好ましく は2~6価のものが用いられる。2~10の多価アルコールとしては、具体的には例えば 、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリ コールの3~15量体)、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピ レングリコール(プロピレングリコールの3~15量体)、1,3一プロパンジオール、 1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メ チルー1,2ープロパンジオール、2ーメチルー1,3ープロパンジオール、1,2ーペ ンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペン タンジオール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコール;グリセリン、ポリグリセリ ン(グリセリンの2~8量体、例えはジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン 等)、トリメチロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリ メチロールブタン等)及びこれらの2~8量体、ペンタエリスリトール及びこれらの2~ 4 量体、1,2,4ーブタントリオール、1,3,5ーペンタントリオール、1,2,6 ーヘキサントリオール、1,2,3,4ーブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン 、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニ トール等の多価アルコール;キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコ ース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトー

ス、イソマルトース、トレハロース、スクロース等の糖類、及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0165]

これらの多価アルコールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ボリエチレングリコール(エチレングリコールの3~10量体)、プロビレングリコールの3~10量体)、プロビレングリコールの3~10量体)、プロビレングリコールの3~10量体)、プロビレングリコール、3~プロバンジオール、2~メチルー1,2~プロバンジオール、2~メチルー1,2~プリセリン、トリメチロールでリコール、グリセリン、トリメチロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプリン、トリメチロールアルカン(トリメチロールエタン、トリスリトール、ジール、ジール、フェリスリトール、1,2,6~~キサントリオール、1,2,3、4~ブタンテトロール、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリル、マンニトール等の2~6 価の多価アルコール及びこれらの混合物等が好ましい、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールでリコール、スカリセリン、及びこれらの混合物等である。

[0166]

本発明の(J)成分にかかるエステル油性剤を構成するアルコールは、上述したように一価アルコールであっても多価アルコールであってもよいが、摩擦特性により優れる点などから、多価アルコールであることが好ましい。

[0 1 6 7]

また、本発明の(J)成分にかかるエステル油性剤を構成する酸のうち、一塩基酸とし ては、通常炭素数2~24の脂肪酸が用いられ、その脂肪酸は直鎖のものでも分岐のもの でもよく、また飽和のものでも不飽和のものでもよい。具体的には、例えば、酢酸、プロ ピオン酸、直鎖状又は分岐状のブタン酸、直鎖状又は分岐状のペンタン酸、直鎖状又は分 岐状のヘキサン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタン酸、直鎖状又は分岐状のオクタン酸、直 鎖状又は分岐状のノナン酸、直鎖状又は分岐状のデカン酸、直鎖状又は分岐状のウンデカ ン酸、直鎖状又は分岐状のドデカン酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン酸、直鎖状又は分 岐状のテトラデカン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサ デカン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデカン酸、直 鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のノナデカン酸、直鎖状 又は分岐状のイコサン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコサン酸、直鎖状又は分岐状のドコ サン酸、直鎖状又は分岐状のトリコサン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコサン酸等の飽和 脂肪酸、アクリル酸、直鎖状又は分岐状のブテン酸、直鎖状又は分岐状のペンテン酸、直 鎖状又は分岐状のヘキセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプテン酸、直鎖状又は分岐状のオク テン酸、直鎖状又は分岐状のノネン酸、直鎖状又は分岐状のデセン酸、直鎖状又は分岐状 のウンデセン酸、直鎖状又は分岐状のドデセン酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン酸、直 鎖状又は分岐状のテトラデセン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデセン酸、直鎖状又は分岐 状のヘキサデセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデ セン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデセン酸、直鎖状又は分岐状のノナデセン 酸、直鎖状又は分岐状のイコセン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコセン酸、直鎖状又は分 岐状のドコセン酸、直鎖状又は分岐状のトリコセン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコセン 酸等の不飽和脂肪酸、及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0 1 6 8]

多塩基酸としては、二塩基酸、トリメリット酸等が挙げられるが、二塩基酸であることが好ましい。二塩基酸は鎖状二塩基酸、環状二塩基酸のいずれであってもよい。また、鎖状二塩基酸の場合、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、また、飽和、不飽和のいずれであってもよい。鎖状二塩基酸としては、炭素数2~16の鎖状二塩基酸が好ましく、具体的には例えば、エタン二酸、プロバン二酸、直鎖状又は分岐状のブタン二酸、直鎖状

又は分岐状のベンタン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン二酸、直鎖状又は分岐状のヘブタン二酸、直鎖状又は分岐状のオクタン二酸、直鎖状又は分岐状のリナン二酸、直鎖状又は分岐状のドカン二酸、直鎖状又は分岐状のドカン二酸、直鎖状又は分岐状のデカン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘブテン二酸、直鎖状又は分岐状のオクテン二酸、直鎖状又は分岐状のデセン二酸、直鎖状又は分岐状のデセン二酸、直鎖状又は分岐状のドデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキャデセン二酸及びこれらの混合物等が挙げられる。また、環状二塩基酸としては、1、2ーシクロヘキサンジカルボン酸、4ーシクロヘキセンー1,2ージカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、安定性の点から、鎖状二塩基酸が好ましい。

$[0 \ 1 \ 6 \ 9]$

エステル系油性剤を構成する酸としては、上述したように一塩基酸であっても多塩基酸であってもよいが、摩擦特性の向上効果がより優れる点から、一塩基酸が好ましい。

$[0 \ 1 \ 7 \ 0]$

エステル系油性剤におけるアルコールと酸との組み合わせは任意であって特に制限されないが、例えば下記(i)~(vii)の組み合わせによるエステルを挙げることができる。

$[0 \ 1 \ 7 \ 1]$

- (i) 一価アルコールと一塩基酸とのエステル
- (ii) 多価アルコールと一塩基酸とのエステル
- (i i i) 一価アルコールと多塩基酸とのエステル
- (iv) 多価アルコールと多塩基酸とのエステル
- (v) 一価アルコール、多価アルコールとの混合物と多塩基酸との混合エステル
- (vi) 多価アルコールと一塩基酸、多塩基酸との混合物との混合エステル
- (vii)一価アルコール、多価アルコールとの混合物と一塩基酸、多塩基酸との混合エステル。

$[0 \ 1 \ 7 \ 2]$

上記(ii)~(vii)のエステルのそれぞれは、多価アルコールの水酸基又は多塩基酸のカルボキシル基の全てがエステル化された完全エステルであってもよく、また、一部が水酸基又はカルボキシル基として残存する部分エステルであってもよいが、摩擦特性の向上効果の点からは部分エステルであることが好ましい。

$[0 \ 1 \ 7 \ 3]$

上記(i)~(vii)のエステルの中でも、(ii)多価アルコールと一塩基酸とのエステルが好ましい。このエステルは、摩擦特性の向上効果が非常に高いものである。

$[0\ 1\ 7\ 4]$

また、上記(ii)のエステルにおいて、一塩基酸の炭素数は、摩擦特性がより向上する点から、好ましくは10以上、より好ましくは12以上、さらに好ましくは14以上である。

また、一塩基酸の炭素数は、析出防止性の点から、好ましくは28以下、より好ましくは26以下、さらに好ましくは24以下である。このようなエステルとしては、グリセリンモノオレート、ソルビタンモノオレートなどが挙げられる。

$[0\ 1\ 7\ 5]$

アルコール油性剤としては、上記エステル油性剤の説明において例示されたアルコールが挙げられる。アルコール油性剤の炭素数は、摩擦特性向上の点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、10以上が最も好ましい。また、炭素数が大き過ぎると析出しやすくなる恐れがあることから、炭素数は24以下が好ましく、20以下がより好ましく、18以下が最も好ましい。

[0176]

カルボン酸油性剤としては、一塩基酸でも多塩基酸でもよい。このようなカルボン酸としては、例えば、エステル油性剤の説明において例示された一塩基酸及び多塩基酸が挙げられる。これらの中では、摩擦特性の向上の点から一塩基酸が好ましい。また、カルボン酸油性剤の炭素数は、摩擦特性の向上の点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、10以上が最も好ましい。また、カルボン酸油性剤の炭素数が大き過ぎると析出しやすくなる恐れがあることから、炭素数は24以下が好ましく、20以下がより好ましく、18以下が最も好ましい。

[0177]

エーテル油性剤としては、3~6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、3~6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物又は三分子縮合物のエーテル化物などが挙げられる。

[0178]

3~6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物は、例えば、下記一般式(37)~(42)で表される。

【化33】

$$OR^{79}$$

 $-$
 $R^{78}O\cdot CH_2-CH--CH_2-OR^{80}$

一般式 (37)

【化34】

$$CH_{2}OR^{81}$$
 $CH_{3}-CH_{2}-CH-CH_{2}-OR^{82}$
 $CH_{2}OR^{83}$

一般式(38)

【化35】

一般式 (39)

【化36】

$$CH_2OR^{89}$$
 $R^{88}O-CH_2-CH-CH_2-OR^{91}$ CH_2OR^{90} $-般式(40)$

一般式(41)

【化38】

一般式(42)

[式中、R 78 \sim R 102 は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数 1 \sim 18 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アリル基、アラルキル基、一(R 18 の) 1 18 (R 18 は炭素数 18 18 18 18 (R 18 は炭素数 18

$[0 \ 1 \ 7 \ 9]$

 $3\sim 6$ 価の脂肪族多価アルコールの具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールなどが挙げられる。上記一般式(37)~(42)中のR 7 7~R 1 01としては、メチル基、エチル基、n ープロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ペンチル基、各種へキシル基、各種ペプチル基、各種オクチル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ペナザシル基、各種ペンタデシル基、各種ペキサデシル基、各種ペプタデシル基、各種オクタデシル基、フェニル基、ベンジル基などが挙げられる。また、上記エーテル化物は、R 7 7~R 1 01の一部が水素原子である部分エーテル化物も包含する。

[0180]

3~6 価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物又は三分子縮合物のエーテル化物としては、上記一般式(37)~(42)で表される化合物のうちの同種又は異種の縮合物が挙げられる。例えば、一般式(37)で表されるアルコールの二分子縮合物及び三分子縮合物のエーテル化物はそれぞれ一般式(43)及び(44)で表される。また、一般式(39)で表されるアルコールの二分子縮合物及び三分子縮合物のエーテル化物はそれぞれ一般式(45)及び(46)で表される。

【化39】

$$OR^{79}$$
 OR^{79} OR^{79} OR^{79} OR^{79} OR^{78} $OCH_2-CH-CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OR^{80}$

一般式(44)

【化41】

$$CH_{2}OR^{89}$$
 $CH_{2}OR^{89}$ $CH_{2}OR^{89}$ $CH_{2}OR^{91}$ $CH_{2}-CH-CH_{2}-O-CH_{2}-CH-CH_{2}-OR^{91}$ $CH_{2}OR^{90}$ $CH_{2}OR^{90}$

一般式(45)

【化42】

一般式(46)

[式中、R 78 ~ R 80 及びR 88 ~ R 91 はそれぞれ式(3 7)中のR 77 ~ R 79 及び式(4 0)中のR 88 ~ R 91 と同一の定義内容を示す。]

3~6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物,三分子縮合物の具体例としては、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ジソルビトール、トリグリセリン、トリトリメチロールプロパン、トリペンタエリスリトール、トリソルビトールなどが挙げられる。

0 1 8 1

一般式(37)~(46)で表されるエーテル油性剤の具体例としては、グリセリンのトリへキシルエーテル、グリセリンのジメチルオクチルトリエーテル、グリセリンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、グリセリンのジフェニルオクチルトリエーテル、グリセリンのジ(フェニルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、トリメチロールプロバンのトリへキシルエーテル、トリメチロールプロバンのシ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、トリメチロールブロバンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、ペンタエリスリトールのテトラへキシルエーテル、ペンタエリスリトールのトリメチルオクチルテトラエーテル、ソルビトールのヘキサプロピルエーテル、ソルビトールのテトラメチルオクチルペンタエーテル、ソルビトールのヘキサ(メチルオキシイソプロピレン)エーテル、ジグリセリンのトリ(メチルオキシイソプロピレン)

)ドデシルテトラエーテル、トリグリセリンのペンタエチルエーテル、トリグリセリンのペンタエチルオキシイソプロピレン)デシルペンタエーテル、ジトリグリセリンのテトラでチルエーテル、ジトリガロバンのテトラでチャルエーテル、ジトリメチロールプロバンのテトリッチ・リメチロールプロバンのパンタエーテル、ジオクチルテトラエーテル、ジリトリメチロールプロバンのペンタエチルエーテル、トリトリメチロールプロバンのペンタエチルエーテル、トリトリメチロールプロバンのペンタエチルエーテル、トリトリスチロールプロバンのハキャンプロピレンタエリスリトールのハキャンタエリスリトールのインタメチルオクチル、ジベンタエリスリトールのオクタンコリトールのオクチル、トリベンタエリスリトールのインタメチルオクチル、トリベンタエリスリトールのインクチルスクチルスクチル、シソカーテル、ドリベンクエリスリトールのアカイソプロピレン)エーテル、トリベンチルオキシイソプロピレン)エーテル、ドリベンチルデカエーテル、ジソルビトールのデカ(メチルオキシイソプロピレン)エーテルなどが挙げられる。

これらの中でも、グリセリンのジフェニルオクチルトリエーテル、トリメチロールプロパンのジ (メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、ペンタエリスリトールのテトラへキシルエーテル、ソルビトールのヘキサプロピルエーテル、ジグリセリンのジメチルジオクチルテトラエーテル、トリグリセリンのテトラ (メチルオキシイソプロピレン)デシルペンタエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサプロピルエーテル、トリペンタエリスリトールのペンタメチルオクチルヘキサエーテルが好ましい。

[0182]

本発明で用いることのできる(J)成分としての油性剤には、そのほか、(Jー1)アミン油性剤、(Jー2)アミド油性剤等が挙げられる。

[0183]

(J-1)アミン油性剤としては、モノアミン、ポリアミン、アルカノールアミン等が 挙げられるが、これらの中でも、摩擦特性向上の点から、モノアミンが好ましい。

$[0\ 1\ 8\ 4\]$

モノアミンとしては、具体的には例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメ チルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミ ン(全ての異性体を含む)、ジプロピルアミン(全ての異性体を含む)、トリプロピルア ミン(全ての異性体を含む)、モノブチルアミン(全ての異性体を含む)、ジブチルアミ ン(全ての異性体を含む)、トリブチルアミン(全ての異性体を含む)、モノペンチルア ミン(全ての異性体を含む)、ジペンチルアミン(全ての異性体を含む)、トリペンチル アミン(全ての異性体を含む)、モノヘキシルアミン(全ての異性体を含む)、ジヘキシ ルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘプチルアミン(全ての異性体を含む)、ジヘプ チルアミン(全ての異性体を含む)、モノオクチルアミン(全ての異性体を含む)、ジオ クチルアミン(全ての異性体を含む)、モノノニルアミン(全ての異性体を含む)、モノ デシルアミン(全ての異性体を含む)、モノウンデシル(全ての異性体を含む)、モノド デシルアミン(全ての異性体を含む)、モノトリデシルアミン(全ての異性体を含む)、 モノテトラデシルアミン(全ての異性体を含む)、モノペンタデシルアミン(全ての異性 体を含む)、モノヘキサデシルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘプタデシルアミン (全ての異性体を含む)、モノオクタデシルアミン(全ての異性体を含む)、モノノナデ シルアミン(全ての異性体を含む)、モノイコシルアミン(全ての異性体を含む)、モノ ヘンイコシルアミン(全ての異性体を含む)、モノドコシルアミン(全ての異性体を含む)、モノトリコシルアミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(エチル)アミン、ジメチ ル(プロピル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ブチル)アミン(全ての異性 体を含む)、ジメチル(ペンチル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ヘキシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ヘプチル)アミン(全ての異性体を含む) 、ジメチル(オクチル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ノニル)アミン(全 ての異性体を含む)、ジメチル(デシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ウ

ンデシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ドデシル)アミン(全ての異性体 を含む)、ジメチル(トリデシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(テトラデ シル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ペンタデシル)アミン(全ての異性体 を含む)、ジメチル(ヘキサデシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ヘプタ デシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(オクタデシル)アミン(全ての異性 体を含む)、ジメチル(ノナデシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(イコシ ル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ヘンイコシル)アミン(全ての異性体を 含む)、ジメチル(トリコシル)アミン(全ての異性体を含む)等のアルキルアミン; モノビニルアミン、ジビニルアミン、トリビニルアミン、モノプロペニルアミン(全て の異性体を含む)、ジプロペニルアミン(全ての異性体を含む)、トリプロペニルアミン (全ての異性体を含む)、モノブテニルアミン(全ての異性体を含む)、ジブテニルアミ ン(全ての異性体を含む)、トリブテニルアミン(全ての異性体を含む)、モノペンテニ ルアミン(全ての異性体を含む)、ジペンテニルアミン(全ての異性体を含む)、トリペ ンテニルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘキセニルアミン(全ての異性体を含む) 、ジヘキセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘプテニルアミン(全ての異性体を 含む)、ジヘプテニルアミン(全ての異性体を含む)、モノオクテニルアミン(全ての異 性体を含む)、ジオクテニルアミン(全ての異性体を含む)、モノノネニルアミン(全て の異性体を含む)、モノデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノウンデセニル(全 ての異性体を含む)、モノドデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノトリデセニル アミン(全ての異性体を含む)、モノテトラデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モ ノペンタデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘキサデセニルアミン(全ての異 性体を含む)、モノヘプタデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノオクタデセニル アミン(全ての異性体を含む)、モノノナデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノ イコセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘンイコセニルアミン(全ての異性体を 含む)、モノドコセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノトリコセニルアミン(全て の異性体を含む)等のアルケニルアミン;

ジメチル(ビニル)アミン、ジメチル(プロベニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ブテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ベンテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(オクテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(オクテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(オクテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(カケニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(クンデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ドデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(トリデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(テトラデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ベンタデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(イフタデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(インタア・セニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(インタア・セニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(イン・ジメチル(イン・ジュール)アミン(全ての異性体を含む)、ジュール)アミン(全ての異性体を含む)、ジュール(イン・ジュール)アミン(全ての異性体を含む)、ジュール・アミン(全ての異性体を含む)、ジュール・アミン(全ての異性体を含む)等のアルキル基及びアルケニル基を有するモノアミン;

モノベンジルアミン、(1ーフェニルチル)アミン、(2ーフェニルエチル)アミン(別名:モノフェネチルアミン)、ジベンジルアミン、ビス(1ーフェニエチル)アミン、ビス(2ーフェニルエチレン)アミン(別名:ジフェネチルアミン)等の芳香族置換アルキルアミン;

モノシクロペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、モノシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モノシクロヘプチルアミン、ジシクロヘプチルアミン等の農素数5~16のシクロアルキルアミン;

ジメチル(シクロペンチル)アミン、ジメチル(シクロヘキシル)アミン、ジメチル(シクロヘプチル)アミン等のアルキル基及びシクロアルキル基を有するモノアミン;

(メチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(メチルシクロペ ンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジメチルシクロペンチル)アミン(全て の置換異性体を含む)、ビス(ジメチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含 む)、(エチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(エチルシク ロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(メチルエチルシクロペンチル)アミ ン(全ての置換異性体を含む)、ビス(メチルエチルシクロペンチル)アミン(全ての置 換異性体を含む)、(ジエチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(メチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(メチルシクロヘキシ ル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジメチルシクロヘキシル)アミン(全ての置 換異性体を含む)、ビス(ジメチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含む) 、(エチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(エチルシクロヘ キシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(メチルエチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジエチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含 む)、(メチルシクロヘプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(メチルシク ロヘプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジメチルシクロヘプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(エチルシクロヘプチルアミン(全ての置換異性体を含む) 、(メチルエチルシクロヘプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジエチルシク ロヘプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)等のアルキルシクロアルキルアミン;等 が挙げられる。また、前記モノアミンには牛脂アミン等の、油脂から誘導されるモノアミ ンも含まれる。

[0185]

上記したモノアミンの中でも、摩擦特性向上の点から、特にアルキルアミン、アルキル 基及びアルケニル基を有するモノアミン、アルキル基及びシクロアルキル基を有するモノ アミン、シクロアルキルアミン並びにアルキルシクロアルキルアミンが好ましく、アルキ ルアミン、アルキル基及びアルケニル基を有するモノアミンがより好ましい。

[0186]

モノアミンの炭素数については特に制限は無いが、防錆性の点から8以上であることが好ましく、12以上であることがより好ましい。また、摩擦特性向上の点から、24以下であることがより好ましい。

$[0\ 1\ 8\ 7]$

さらに、モノアミンにおいて窒素原子に結合する炭化水素基の数についても特に制限はないが、摩擦特性向上の点から、 $1\sim 2$ 個であることが好ましく、1 個であることがより好ましい。

[0188]

(J-2)アミド油性剤としては、炭素数6~30の脂肪酸やその酸塩化物をアンモニアや炭素数1~8の炭化水素基又は水酸基含有炭化水素基のみを分子中に含有するアミン化合物等の含窒素化合物を反応させて得られるアミド等が挙げられる。

$[0\ 1\ 8\ 9]$

ここでいう脂肪酸としては、直鎖脂肪酸でも分枝脂肪酸でもよく、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよい。またその炭素数は $6\sim30$ 、好ましくは $9\sim24$ が望ましい。

$[0 \ 1 \ 9 \ 0]$

この脂肪酸としては、具体的には例えば、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘンイコサン酸、ドカン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸、ペンタコサン酸、ヘキサコサン酸、ヘブタコサン酸、オクタコサン酸、ノナコサン酸、トリアコンチル基等の飽和脂肪酸(これら飽和脂肪酸は直鎖状でも分枝状でもよい);ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸(オレイン酸を含む)、ノナデセン酸、イコセン酸、ヘンイコセン酸、ドコセン酸、トリコセン酸、テトラコセン酸、ペンタコ

セン酸、ヘキサコセン酸、ヘプタコセン酸、オクタコセン酸、ノナコセン酸、トリアコンテン酸等の不飽和脂肪酸(これら不飽和脂肪酸は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である);等が挙げられるが、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、各種油脂から誘導される直鎖脂肪酸(ヤシ油脂肪酸等)の直鎖脂肪酸やオキソ法等で合成される直鎖脂肪酸と分枝脂肪酸の混合物等が好ましく用いられる。

$[0 \ 1 \ 9 \ 1]$

上記脂肪酸と反応させる含窒素化合物としては、具体的には、アンモニア;モノメルルアミン、モノベルアミン、モノベルアミン、モノガチルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガロピルアミン、ガールアミン、ガールアミン、ガールアミン、ルアミン、ガールアミン、ルルアミン、ガールアミン、ルルアミン、カノールアミン、カノールアミン、カノールアミン、エタノールアミン、ブロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロルアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールアミン、ガロバノールをは直鎖状でも分枝状でもよい);及びこれらの混合物等が例示できる。

$[0 \ 1 \ 9 \ 2]$

脂肪酸アミドとしては、具体的には、ラウリン酸アミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノプロパノールアミド、ミリスチン酸アミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸モノプロパノールアミド、パルミチン酸アミド、パルミチン酸ジエタノールアミド、バルミチン酸・フロパノールアミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸モノプロパノールアミド、オレイン酸アミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オレイン酸モノプロパノールアミド、ヤシ油脂肪酸アミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、炭素数12~13の合成混合脂肪酸アミド、炭素数12~13の合成混合脂肪酸モノプロパノールアミド、及びこれらの混合物等が特に好ましく用いられる。

油性剤のうち、好ましいものは、摩擦特性向上効果の点から、多価アルコール部分エステルと脂肪族アミドである。

[0193]

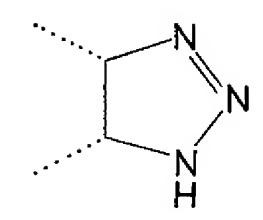
上記(J)成分としての油性剤の含有量は任意であるが、摩擦特性の向上効果に優れる点から、組成物全量を基準として、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上である。また、当該含有量は、析出防止性の点から、組成物全量を基準として、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7.5質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

$[0\ 1\ 9\ 4]$

(K)成分:

任意成分であるが、本発明のギヤ油組成物には、熱・酸化安定性向上の点から(K)成分として、一般式(47)で表されるトリアゾールおよび/またはその誘導体を添加することができる。

[0195]



一般式 (47)

上式中、2つの点線はトリアゾール環に置換する同一または異なる置換基、好ましくは 炭化水素基をそれぞれ表し、両者は互いに結合して環状基、たとえば縮合ベンゼン環を構 成することができる。

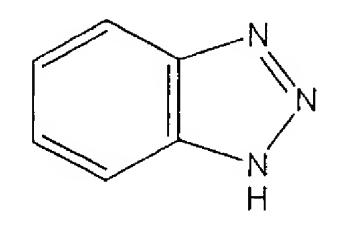
トリアゾールおよび/またはその誘導体として好ましい化合物は、ベンゾトリアゾール 及び/又はその誘導体である。

[0196]

上記ベンゾトリアゾールとしては、下記式(48)で表される化合物が例示される。

 $[0 \ 1 \ 9 \ 7]$

【化44】

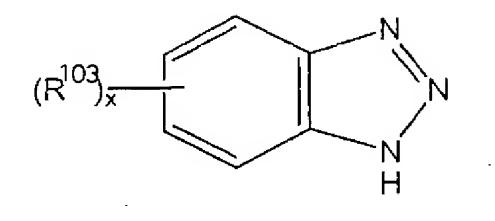


一般式(48)

また、ベンゾトリアゾール誘導体としては、例えば、下記一般式(49)で表されるアルキルベンゾトリアゾールや、一般式(50)で表される(アルキル)アミノアルキルベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0198]

【化45】



一般式(49)

[0199]

一般式 (50)

[0200]

上記式(49)中、R 103 は炭素数 $_{1}$ ~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基を、好ましくはメチル基又はエチル基を示し、また $_{103}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、 $_{103}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、 $_{103}$ としては、例えば、メチル基、エチル基、 $_{103}$ としては、例えば、メチル基、 $_{103}$ としては、特に酸化防止性に優れる。式(49)で表されるアルキルベンゾトリアゾールとしては、特に酸化防止性に優れるという点から、 $_{103}$ がメチル基又はエチル基であり、 $_{103}$ がメチル基又はエチル基であり、 $_{104}$ である化合物が好ましく、例えば、メチルベンゾトリアゾール(トリルトリアゾール)、ジメチルベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、ジエチルベンゾトリアゾール又はこれらの混合物等が挙げられる。

[0201]

上記式(50)中、 R^{104} は農素数 $1\sim 4$ の直鎖状又は分枝状のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基を示し、 R^{105} はメチル基又はエチルを示し、 R^{105} はメチル基を示し、 R^{105} はメチル基を示し、 R^{105} はメチルとを示し、 R^{105} ははメチルとなるの直鎖状では、水素原子又は農素数 $1\sim 18$ の直鎖状であっている。 R^{105} は、水素原子又は農素数 $1\sim 18$ のでも異なっている。 R^{105} は、水素原子以は、 R^{105} は、 R^{105}

[0202]

上記式(50)で表される(アルキル)アミノベンゾトリアゾールとしては、特に酸化防止性に優れるという点から、R¹⁰⁴がメチル基であり、yが0又は1であり、R¹⁰5がメチレン基又はエチレン基であり、R¹⁰⁶及びR¹⁰⁷が農素数1~12の直鎖状又は分枝状のアルキル基であるジアルキルアミノアルキルベンゾトリアゾールやジアルキルでミノアルキルトリルトリアゾール又はこれらの混合物等が好ましく用いられる。これらのジアルキルアミノアルキルベンゾトリアゾールとしては、例えば、ジメチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ブチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)でチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)へナシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)へプチル直鎖又は分枝)へキシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)へプチルでングトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)へプチル

アミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノメチルベンゾトリ アゾール、ジ(直鎖又は分枝)ノニルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分 枝)デシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルアミノメチ ルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシルアミノメチルベンゾトリアゾール; ジメチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジエチルアミノエチルベンゾトリアゾール、 ジ(直鎖又は分枝)プロピルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ブチ ルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ペンチルアミノエチルベンゾト リアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘキシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又 は分枝)へプチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノ エチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ノニルアミノエチルベンゾトリアゾール 、ジ(直鎖又は分枝)デシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウン デシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシルアミノエチルベン ゾトリアゾール;ジメチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジエチルアミノメチルトリ ルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)プロピルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直 鎖又は分枝)ブチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ペンチルアミ ノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)へキシルアミノメチルトリルトリアゾ ール、ジ(直鎖又は分枝)ヘプチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ノニルアミノメチルト リルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)デシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直 鎖又は分枝)ウンデシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシル アミノメチルトリルトリアゾール;ジメチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジエチル アミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)プロピルアミノエチルトリルトリ アゾール、ジ(直鎖又は分枝)ブチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分 枝)ペンチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘキシルアミノエチ ルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)へプチルアミノエチルトリルトリアゾール、 ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ノニ ルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)デシルアミノエチルトリルトリ アゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又 は分枝)ドデシルアミノエチルトリルトリアゾール;又はこれらの混合物等が挙げられる

[0203]

任意成分である(K)成分としてのトリアゾール及び/又はその誘導体の含有量は任意であるが、組成物全量基準で、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.005質量%以上である。0.001質量%未満の場合には、トリアゾール及び/又はその誘導体の含有による熱・酸化安定性の向上効果が不十分となるおそれがある。また、トリアゾール及び/又はその誘導体の含有量は、組成物全量基準で、好ましくは1.0質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。1.0質量%を超える場合は、含有量に見合うだけの熱・酸化安定性の向上効果が得られず経済的に不利となるおそれがある。

[0204]

その他の任意の添加成分:

本発明においては、上述したとおり、基油に(A)成分および/または(B)成分を含有させるのみで、極圧性に優れたギヤ油組成物が得られるが、その性能を更に向上させる目的で、必要に応じて、さらにさび止め剤、金属不活性化剤、前記(C)の分散型粘度指数向上剤以外の粘度指数向上剤や清浄分散剤、流動点降下剤、消泡剤等に代表される各種添加剤を単独で、または複数種組み合わせて含有させても良い。

[0205]

さび止め剤としては、具体的には、脂肪酸金属塩、ラノリン脂肪酸金属塩、酸化ワックス金属塩等の金属石けん類;ソルビタン脂肪酸エステル等の多価アルコール部分エステル類;ラノリン脂肪酸エステル等のエステル類;カルシウムスルフォネート、バリウムスルフォネート等のスルフォネート類;酸化ワックス;アミン類;リン酸;リン酸塩等が例示

できる。本発明においては、これらのさび止め剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、その含有量は、油組成物全量基準で0.01~1質量%であるのが望ましい。

[0206]

金属不活性化剤としては、具体的には、(K)成分として挙げたベンゾトリアゾール系化合物の他、イミダゾール系化合物等が例示できる。本発明においては、これらの金属不活性化剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、その含有量は、油組成物全量基準で0.001~1質量%であるのが望ましい。

[0207]

前記(C)の分散型粘度指数向上剤以外の粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる1 種または2 種以上のモノマーの共重合体若しくはその水添物、エチレンー α ーオレフィン共重合体(α ーオレフィンとしてはプロピレン、1 ーブテン、1 ーペンテン等が例示できる)若しくはその水素化物、ボリイソブチレン若しくはその水添物、スチレンージエン水素化共重合体及びポリアルキルスチレン等の、いわゆる非分散型粘度指数向上剤等が例示できる。また前記(C)の分散型粘度指数向上剤以外の清浄分散剤としては、アルケニルコハク酸イミド、スルフォネート、サリシレート、フェネート等が例示される。これらの粘度指数向上剤や清浄分散剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2 種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、その含有量は、油組成物全量基準で0. 0 1 ∞ 1 0 質量%であるのが望ましい。

[0208]

流動点降下剤としては、具体的には、各種アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルから選ばれる1種または2種以上のモノマーの共重合体若しくはその水添物等が例示できる。これらの流動点降下剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、その含有量は、油組成物全量基準で0.01~5質量%であるのが望ましい。

[0209]

消泡剤としては、具体的には、ジメチルシリコーン、フルオロシリコーン等のシリコーン類が例示できる。本発明においては、これらの消泡剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、その含有量は、油組成物全量基準で0.0001~0.05質量%であるのが望ましい。

$[0\ 2\ 1\ 0\]$

用途:

本発明のギヤ油組成物は、各種産業機械用、自動車用、鉄道車両用等に用いられるが、 その他にも例えば、油圧作動油、タービン油、圧縮機油、すべり案内面油、軸受油等とし て使用することができる。

【実施例】

$[0\ 2\ 1\ 1]$

以下に実施例および比較例により本発明をさらに説明する。

試験した基油とそれに添加した添加剤の種類とその量は以下に示す。また、配合した各潤滑油組成物について行なった試験法も同様に下に示す。得られた試験結果は、表1から表5にまとめて示した。

$[0\ 2\ 1\ 2]$

(FZG)

ASTM D 5182-91に準拠し、FZG試験を行い、各潤滑油組成物の極圧性を評価した。評価の際には、不合格となったステージを指標とした。

(熱安定性試験)

JIS K2540-1989の「潤滑油熱安定度試験方法」に準じて潤滑油のスラッジ生成抑制効果を評価した。すなわち、50m1ビーカーに表に記載の潤滑油45gを取り、その中に銅及び鉄触媒を入れ、140℃の空気恒温槽に240時間放置後、試料油中

のスラッジ量を測定した。生成スラッジ量は、試験後の潤滑油をn-~キサンで希釈し、 $0.8\mu m$ のメンブランフィルターにてろ過し、捕集物重量を測定することにより求めた。なお、銅及び鉄触媒は、タービン油酸化安定度試験(JIS K2514)に使用する触媒を8巻(長さ約3.5cm)に切断したものを使用した。

(IAE油温)

IP166/77(92)に規定されるIAEギヤ試験に準拠し、回転数6000rpm、油量1250ml、荷重80lbで運転し、120分後のギヤボックスの油温を測定した。

(チムケン試験)

JIS K2519に準拠し、各潤滑油組成物のOK荷重を測定した。

[0213]

(基油)

基油1:溶剤精製パラフィン系鉱油(動粘度150mm²/s(40℃)、粘度指数95)

基油2:1-デセンオリゴマー(動粘度150mm²/s(40°)、粘度指数140)

基油3:ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールの混合物と炭素数 $5 \sim 12$ の直鎖飽和脂肪酸とを用いて得られたポリオールエステル(動粘度 $150 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40 C)、粘度指数 120)

 $[0\ 2\ 1\ 4]$

(添加剤)

(A)成分

A 1: β ジチオフォスホリル化プロピオン酸

Α2:βジチオフォスホリル化プロピオン酸エチルエステル

(B) 成分

B1: トリフェニルフォスフォロチオネート

(C)成分

C1:C1-C18アルキルメタクリレート(90mol%)とモルホリノエチルメタクリレート(10 モル%)との共重合体(数平均分子量8万)

C2:C1-C18アルキルメタクリレート(90mol%)とベンゾイルアミノメタクリレート(10 モル%)との共重合体(数平均分子量7万)

(D) 成分

D1: N- オレオイルサルコシン

(E) 成分

E 1: ノニルフェノキシ酢酸

(F)成分

F 2: ジオクチルジチオリン酸亜鉛 (Z n D T P)

その他添加剤

アミン:ジオクチルジフェニルアミン

DBPC:ジーtertブチルーpークレゾール

TCP:トリクレジルフォスフェート

[0215]

実施例	1	2	3	4	5
基油 1	98.18	99.0	99.0	99.0	98.9
2	_		_	_	_
3		<u> </u>	_		_
添加剤					
A成分	A 1	A 2		A 2	A 2
	0.02	0.2		0.1	0.2
B成分			B 1	B 1	
			0.2	0.1	•
C成分		erpanary in a			C 1
					0.1
D成分	_				
D 1					
E成分					
E 1					
F成分					
F 1					
DBPC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アミン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
その他の添加剤					
FZG試験不合格ス	$> 1 \ 2$	> 1 2	> 1 2	> 1 2	> 1 2
テージ					
熱安定性試験ス	5.4	4.3	3.2	5.8	0.8
ラッジ 量					
(mg/45g)					
IAE 油温 (℃)	1 4 5	1 4 0	1 3 8	1 3 5	1 4 1
チムケン OK 荷重	2 1	2 4	2 4	3 0	2 4
(1b)					

[0216]

【表 2】

実施例	6	7	8	9	1 0
基油 1	98.98	98.75	99.07	98.77	98.87
2	_	_	_	_	
3	<u> </u>	•	<u> </u>	_	
添加剤					
A成分	A 1	A 2	A 1	A 2	A 1
	0.02	0.2	0.02	0.1	0.02
B成分		B 1		B1	<u> </u>
		0.05		0.1	
C成分	C 2	C1	C 1	C 2	C 1
	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1
D成分	<u> </u>	<u> </u>	D 1	~	D 1
			0.01		0.01
E成分				E 1	
		22.		0.03	
F成分	—	 -			F 1
					0.2
DBPC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アミン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
その他の添加剤					
FZG 試験不合格ス	> 1 2	> 1 2	> 1 2	> 1 2	> 1 2
テージ					
熱安定性試験ス	1.0	0.7	1.2	0.7	1.5
ラ ッ ジ 量					
(mg/45g)					
IAE 油温 (℃)	1 4 3	1 4 0	1 2 8	1 3 1	1 2 5
チムケン OK 荷重	2 1	4 0	2 4	3 5	5 5
(1b)					

[0217]

実施例	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5
基油 1	98.75	98.45		<u> </u>	<u> </u>
2	_		99.18	98.93	
3	<u> </u>			_	99.0
添加剤					
A成分	A 2	A 2	A 1	A 1	A 2
	0.1	0.1	0.02	0.02	0.1
B成分	B 1	B1			B1
	0.1	0.1			0.1
C成分	C 2	C 2	<u> </u>	C 2	
	0.2	0.2		0.2	
D成分	D 1	D 1		D 1	
	0.02	0.02		0.02	
E成分	E 1	E 1		E 1	_
	0.03	0.03		0.03	
F成分		F 1		F 1	
		0.3		0.3	
DBPC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アミン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
その他の添加剤		<u> </u>			
FZG試験不合格ス	> 1 2	> 1 2	>12	> 1 2	> 1 2
テージ					
熱安定性試験ス	1.1	1.6	1.2	0.7	0.8
ラ ッ ジ 量					
(mg/45g)					
IAE 油温 (℃)	1 2 9	1 2 3	1 2 8	1 3 1	1 3 2
チムケン OK 荷重	2 1	6 0	2 4	3 5	3 0
(lb)					

[0218]

実施例	1 6
基油 1	_
2	_
3	98.45
添加剤	
A成分	A 2
	0.1
B成分	B1
	0.1
C成分	C 2
	0.2
D成分	D 1
D 1	0.02
E成分	E 1
E 1	0.03
F成分	F 1
F 1	0.3
DBPC	0.5
アミン	0.3
その他の添加剤	
FZG 試験不合格ス	> 1 2
テージ	
熱安定性試験スラ	1.6
ッジ量(mg/45g)	
IAE 油温 (℃)	1 2 1
チムケン OK 荷重	6 0
(1b)	

[0219]

				Ţ
比較例	1	2	3	4
基油 1	99.2	98.2	98.7	99.0
2	_			
3	_			
添加剤				
A成分				
B成分				
C成分				_
D成分				
E成分				
F成分			F 2	F 1
			0.5	0.2
DBPC	0.5	0.5	0.5	0.5
アミン	0.3	0.3	0.3	0.3
その他の添加剤		ТСР		
		1.0		
FZG試験不合格ス	4	8	9	1 0
テージ				
熱安定性試験ス	試験せず	5.2	15.2	6.8
ラッジ量				
(mg/45g)				
IAE 油温 (℃)	試験せず	試験せず	試験せず	試験せず
チムケン OK 荷重	試験せず	試験せず	試験せず	試験せず
(1b)				

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 各種産業機械に用いられているギヤについても、高効率、低コストが求められており、対応してギヤ油としては、高速、高出力化傾向とも相俟って、より高温に耐え、かつより高負荷での運転に耐えられるものが熱望されている。具体的には、耐スラッジ性能及び極圧性が優れたギヤ油が要求される。

【解決手段】 鉱油、油脂および合成油の中から選ばれる少なくとも1種を基油に対して、(A)リン含有カルボン酸化合物および/または(B)フォスフォロチオネートを配合してなるギヤ油組成物を提供する。(A)リン含有カルボン酸化合物としては、同一分子中にカルボキシル基とリン原子の双方を含んでいればよいが、ホスホリル化カルボン酸が好ましい。

【選択図】 なし

出願人履歴

東京都港区西新橋1丁目3番12号 新日本石油株式会社